

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN  
ESTRUCTURAL DE LÁMINAS DELGADAS DE  
Cu-Al-Ni CON MEMORIA DE FORMA**

**Mauricio J. Morán**  
**Doctorando**

**Dr. Néstor Haberkorn**  
Director

**Dra. Adriana Condó**  
Co-director

**Miembros del Jurado**  
Dr. Pierre Arneodo Larochette  
Dr. Jorge Malarría  
Dr. Alfredo Tolley

15 de marzo de 2019

División Física de Metales & Laboratorio de Bajas Temperaturas  
Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro  
Universidad Nacional de Cuyo  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Argentina





Un sueño sólo puede triunfar sobre  
la realidad si se le da la oportunidad.

Stanisław Lem



# Índice de símbolos

$\Delta\sigma$	Histéresis en ciclos de tensión - deformación
$\sigma_{M_S}$	Tension de inicio de la transformación martensítica
$\Delta h$	Histéresis
$\epsilon$	Deformación
$\rho$	Cociente entre la distancia atómica entre los vecinos más cercanos en los planos (001) del sustrato y de la lámina delgada
$\sigma$	Tensión mecánica
$\tilde{d}$	Mediana del tamaño de grano
$A_F$	Temperatura de finalización de la retransformación martensítica
$A_S$	Temperatura de inicio de la retransformación martensítica
<b>AFM</b>	Microscopía de Fuerza Atómica o Microscopio de Fuerza Atómica
<b>BCC</b>	Cúbica centrada en el cuerpo
<b>BF</b>	Campo Claro
<b>BSE</b>	Electrones Retro Dispersados
<b>DF</b>	Campo Oscuro
<b>EDS</b>	Espectroscopía Dispersiva en Energía
<b>FEG</b>	Cañón de Emisión de Campo
<b>FIB</b>	Haz de iones focalizado
<b>FWHM</b>	Ancho de pico a media altura
<b>HOPG</b>	Grafito Piroclítico Altamente Orientado
<b>HRTEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

<b>LN<sub>2</sub></b>	Nitrogéno líquido
<b>M<sub>F</sub></b>	Temperatura de finalización de la transformación martensítica
<b>M<sub>S</sub></b>	Temperatura de inicio de la transformación martensítica
<b>MEMS</b>	Sistemas micro electromecánicos
<b>R<sub>q</sub></b>	Rugosidad cuadrática media
<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido o Microscopio Electrónico de Barrido
<b>SE</b>	Electrones secundarios
<b>T<sub>0</sub></b>	Temperatura de equilibrio termodinámico entre las fase austenítica y martensítica
<b>TEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión o Microscopio Electrónico de Transmisión
<b>XPS</b>	Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X
<b>XRD</b>	Difracción de Rayos X

# Índice de contenidos

Índice de contenidos	vii
Índice de figuras	xi
Índice de tablas	xvii
Resumen	xix
Abstract	xxi
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Descripción de la transformación martensítica . . . . .	2
1.2. Efectos termomecánicos de la transformación martensítica . . . . .	3
1.2.1. Efecto memoria de forma . . . . .	3
1.2.2. Superelasticidad o pseudoelasticidad . . . . .	4
1.2.3. Efecto doble memoria de forma . . . . .	4
1.2.4. Efecto goma . . . . .	5
1.3. Aspectos termodinámicos de la transformación martensítica . . . . .	5
1.4. Aleaciones con memoria de forma . . . . .	7
1.5. Transformación martensítica en Cu-Al-Ni . . . . .	8
1.5.1. Estructura de la fase austenita . . . . .	8
1.5.2. Estructura de las fases martensita . . . . .	11
1.5.3. Dependencia de la transformación martensítica con la composición química . . . . .	13
1.5.4. Aplicaciones de las aleaciones con memoria de forma en sistemas micro electromecánicos (MEMS) . . . . .	14
1.5.5. Efectos de tamaño en aleaciones con memoria de forma . . . . .	16
1.6. Motivación y estructura de la tesis . . . . .	18
<b>2. Método experimental</b>	<b>21</b>
2.1. Fabricación de láminas delgadas . . . . .	21
2.1.1. Pulverización catódica ( <i>Magnetron Sputtering</i> ) . . . . .	21

2.1.2.	Preparación de los blancos para pulverización catódica . . . . .	23
2.1.3.	Disolución anódica . . . . .	25
2.1.4.	Tratamientos térmicos . . . . .	25
2.1.5.	Litografía óptica y ataque iónico . . . . .	25
2.1.6.	Implantación de iones . . . . .	26
2.2.	Técnicas de caracterización . . . . .	27
2.2.1.	Resistencia eléctrica en función de la temperatura . . . . .	27
2.2.2.	Difracción de rayos X ( <i>X-Ray Diffraction</i> , XRD) . . . . .	28
2.2.3.	Microscopía Electrónica de Transmisión ( <i>Transmission Electron Microscopy</i> , TEM) . . . . .	30
2.2.4.	Microscopía Electrónica de Barrido ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> , SEM) . . . . .	32
2.2.5.	Espectroscopía Dispersiva en Energía ( <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> , EDS) . . . . .	33
2.2.6.	Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy, AFM) . . . . .	34
2.2.7.	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X ( <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> , XPS) . . . . .	35
<b>3.</b>	<b>Recristalización de fase <math>\beta</math> en láminas delgadas de Cu-Al-Ni crecidas sin calentamiento intencional del sustrato</b>	<b>37</b>
3.1.	Introducción . . . . .	37
3.2.	Microestructura . . . . .	38
3.2.1.	Caracterización de la superficie . . . . .	38
3.2.2.	Difracción de Rayos X . . . . .	40
3.2.3.	Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	44
3.3.	Transformación martensítica . . . . .	48
3.4.	Resumen . . . . .	52
<b>4.</b>	<b>Efecto de la temperatura del sustrato y del espesor en la transformación martensítica</b>	<b>53</b>
4.1.	Introducción . . . . .	53
4.2.	Efecto de la temperatura de sustrato . . . . .	55
4.2.1.	Microestructura . . . . .	55
4.3.	Efecto del espesor de las láminas delgadas . . . . .	71
4.3.1.	Microestructura . . . . .	71
4.3.2.	Transformación martensítica . . . . .	77
4.4.	Resumen . . . . .	81
<b>5.</b>	<b>Láminas delgadas crecidas a altas temperaturas</b>	<b>83</b>
5.1.	Introducción . . . . .	83

---

5.2. Microestructura y transformación martensítica . . . . .	85
5.3. Análisis de los óxidos superficiales . . . . .	92
5.4. Recocidos a bajas temperaturas . . . . .	95
5.5. Resumen . . . . .	99
<b>6. Estrategias para la manipulación de la memoria de forma</b>	<b>101</b>
6.1. Introducción . . . . .	101
6.2. Litografía y ataque iónico . . . . .	103
6.3. Implantación . . . . .	106
6.3.1. Implantación con iones de O . . . . .	107
6.3.2. Implantación con iones de Al . . . . .	112
6.4. Resumen . . . . .	125
<b>7. Conclusiones y trabajo a futuro</b>	<b>127</b>
7.1. Conclusiones . . . . .	127
7.2. Trabajo a futuro . . . . .	128
<b>Bibliografía</b>	<b>131</b>
<b>Publicaciones asociadas</b>	<b>143</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>145</b>





# Índice de figuras

1.1. Esquema de una medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura para una transformación martensítica . . . . .	2
1.2. Efecto memoria de forma . . . . .	3
1.3. Efecto superelástico o pseudoelástico . . . . .	5
1.4. Dependencia de las energías libres de la fase austenita y martensita con la temperatura. . . . .	6
1.5. Diagrama de fases para Cu-Al-Ni al 3 wt % de Ni. . . . .	9
1.6. Temperaturas de ordenamiento en función de la concentración de Al y Ni . . . . .	9
1.7. Definición de las subredes de la fase $\beta$ . . . . .	10
1.8. Planos basales de la martensita . . . . .	11
1.9. Estructura de las fases martensíticas 18R y 2H . . . . .	12
1.10. Diagrama de fases martensita en función de las composiciones químicas en peso de Al y Ni . . . . .	13
1.11. Imágenes SEM de micropinza de Ni-Ti y micropilar de Cu-Al-Ni . . . . .	14
1.12. Trabajo por unidad de volumen en función de la frecuencia de ciclado para diversos materiales . . . . .	15
2.1. Esquema del sistema de pulverización catódica . . . . .	22
2.2. Equipo de pulverización catódica ALCATEL. . . . .	23
2.3. Diagrama de fases martensita en función de las composiciones en peso de Al y Ni, indicando la composición de los blancos utilizados . . . . .	24
2.4. Procedimiento de litografía óptica y ataque iónico. . . . .	26
2.5. Acelerador lineal TANDEM 1,7 MV. . . . .	27
2.6. Geometría de cuatro puntas para la medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura. $\Delta V$ se refiere a las terminales de voltajes e $i$ a las terminales de corriente. . . . .	27
2.7. Representación esquemática de la interferencia constructiva de haces difractados. . . . .	28
2.8. Difractómetros rayos X empleados . . . . .	29
2.9. Cuna de Euler . . . . .	30

2.10. Representación esquemática de un TEM. . . . .	31
2.11. Microscopios electrónicos de transmisión empleados . . . . .	32
2.12. Representación esquemática de un SEM . . . . .	33
2.13. Microscopio AFM Brucker modelo Dimension 3100. . . . .	35
2.14. Esquema de la emisión de un fotoelectrón. . . . .	36
3.1. Imágenes SEM frontal y del perfil de la lámina delgada virgen . . . . .	38
3.2. Imagen AFM de la lámina delgada virgen y correspondiente perfil de altura . . . . .	39
3.3. Espectro EDS de la lámina delgada virgen. . . . .	40
3.4. Patrones XRD de la láminas delgadas virgen y recocidas . . . . .	42
3.5. Patrón XRD a temperatura ambiente de [1123K-20m]. . . . .	44
3.6. Imágenes TEM en condición de campo claro y respectivas difracciones de anillos de la lámina delgada virgen, [563K-30m] y [623K-15m] . . . . .	45
3.7. Histograma de tamaño de grano y de precipitados $\gamma_2$ . . . . .	46
3.8. Imagen HRTEM de [593K-30m] . . . . .	47
3.9. Imágenes TEM en condicion de campo claro de [1123K-20K] . . . . .	48
3.10. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para las láminas delgadas virgen, [533K-30m], [563K-30m], [593K-15m], [623K-15m] y [1123K-20m] . . . . .	49
3.11. Patrones XRD a temperatura ambiente y a 130 K de [593K-15m] . . . . .	50
4.1. Imágenes SEM del perfil y frente de [533K]A y [533K]M . . . . .	56
4.2. Imagen AFM de [593K]A y correspondiente perfil de altura . . . . .	57
4.3. Espectro EDS de [533K]A. . . . .	57
4.4. Patrones XRD a temperatura ambiente de [533K]A, [533K]M y [533K]S . . . . .	59
4.5. Patrones XRD de [503K]A, [533K]A, [563K]A y [593K]A . . . . .	60
4.6. Patrones XRD a de [503K]M, [533K]M, [563K]M, [593K]M y [623K]M . . . . .	61
4.7. Imagen TEM en condición de campo claro y correspondiente difracción de anillos de [563K]M . . . . .	62
4.8. Imagen TEM en condición de campo claro de [533K]S. . . . .	63
4.9. Histograma de tamaño de grano de [503K]A, [533K]A, [563K]A y [593K]A . . . . .	64
4.10. Comparativa de los histogramas de tamaño de grano entre [563K]A y [563K]M y entre [533K]A y [533K]S. . . . .	65
4.11. Imagen TEM en condición de campo oscuro del perfil de [533K]A y correspondiente difracción de anillos . . . . .	65
4.12. Imagen TEM en condición de campo oscuro del perfil de [533K]S . . . . .	66
4.13. Imagen TEM de [503K]A y [563K]M mostrando partículas micrométricas . . . . .	66

4.14. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura de [503K]A, [533K]A, [563K]A, [593K]A, [503K]M, [533K]M, [563K]M, [593K]M y [623K]M . . . . .	67
4.15. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para las láminas delgadas despegadas [533K]A y [533K]S . . . . .	68
4.16. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para las láminas delgadas soportadas y despegadas del sustrato: [503K]A, [533K]A, [563K]A y [593K]A . . . . .	69
4.17. Efecto memoria de forma en [563K]A . . . . .	70
4.18. Patrón XRD y curva de hamacado de [2,00 $\mu$ m]S . . . . .	72
4.19. Barrido en $\phi$ para [2,00 $\mu$ m]S . . . . .	74
4.20. Figuras de polos de [2,00 $\mu$ m]S . . . . .	74
4.21. Imágenes TEM de [2,25 $\mu$ m]S en condición de campo claro y campo oscuro	76
4.22. Imagen TEM en condición de campo claro y espectros EDS de [2,25 $\mu$ m]S	76
4.23. Imagen TEM de [2,25 $\mu$ m]S en condición de campo claro en la zona de la superficie . . . . .	77
4.24. Imagen AFM de la [2,25 $\mu$ m]S y correspondiente perfil de altura . . . .	77
4.25. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura de [0,10 $\mu$ m]S, [0,15 $\mu$ m]S, [0,30 $\mu$ m]S, [1,00 $\mu$ m]S, [1,30 $\mu$ m]S, [2,00 $\mu$ m]S y [2,25 $\mu$ m]S . .	78
4.26. $M_S$ en función del espesor. . . . .	78
5.1. Representación esquemática del perfil de láminas delgadas en las que d es comparable a D . . . . .	84
5.2. Imagen SEM del perfil de la Lámina A. . . . .	86
5.3. Imágenes AFM de Lámina A de las superficies superior e inferior . . . .	86
5.4. Histogramas de altura de pico de las superficies superior e inferior de Lámina A . . . . .	87
5.5. Imagen TEM en condición de campo claro e histograma de tamaño de grano de Lámina A . . . . .	87
5.6. Patrones XRD de Lámina A y Lámina B . . . . .	88
5.7. Imagen TEM en condición de campo claro de la Lámina B . . . . .	89
5.8. Imágenes TEM en condición de campo claro de perfil de Lámina A y Lámina B . . . . .	90
5.9. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura de Lámina A y Lámina B . . . . .	90
5.10. Imagen TEM en condición de campo claro de Lámina A luego de varios ciclados térmicos. . . . .	91
5.11. Imagen TEM en condición de campo claro del perfil y espectros EDS de Lámina B . . . . .	92

5.12. Espectros XPS de las superficies superior e inferior de Lámina B . . . . .	93
5.13. Espectros XPS de las superficies superior e inferior de Lámina B de los picos Al2s y Cu3s . . . . .	94
5.14. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura de la lámina B antes y después de remover los óxidos superficiales . . . . .	95
5.15. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para la Lámina C recocida a 473 K por 1460, 2400 y 2700 minutos . . . . .	96
5.16. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura de Lámi- na A virgen y recocida a 473 K por 420 y 1950 minutos . . . . .	97
5.17. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura de Lámi- na D virgen, recocida a 473 K por 1000 min y recocida a 1123 K seguida de temple en agua con hielo . . . . .	98
5.18. Patrones XRD entre 42° y 46° de Lámina A y Lámina C . . . . .	99
6.1. Imagen SEM de una micropinza de un bimorfo Ni-Ti/DLC capturando una bola de polímero . . . . .	102
6.2. Imagen de microscopía óptica de la resina expuesta a la luz UV y reve- lada mostrando el diseño de escalones. . . . .	104
6.3. Imagen AFM de un escalón y correspondiente perfil de altura . . . . .	105
6.4. Efecto memoria de forma de la lámina delgada antes y después de lito- grafiar . . . . .	106
6.5. Imagen SEM del perfil de las láminas delgadas crecidas sobre Si (001) a implantar con O y rangos proyectados . . . . .	108
6.6. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para las láminas delgadas implantadas con iones de O . . . . .	109
6.7. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para las láminas delgadas virgen, O[5.10 <sup>11</sup> ]S, O[2.10 <sup>15</sup> ]S y O[2.10 <sup>15</sup> ]S+150°C/1h . . . . .	110
6.8. Patrones XRD de la lámina delgada virgen y O[2.10 <sup>15</sup> ]S . . . . .	111
6.9. Efecto memoria de forma de la lámina delgada virgen y O[2.10 <sup>15</sup> ]S . . . . .	112
6.10. Imagen SEM del perfil de las láminas delgadas crecidas sobre Si (001) a implantar con Al y rangos proyectados . . . . .	114
6.11. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para las láminas delgadas implantadas con iones de Al . . . . .	115
6.12. Patrones XRD de las láminas delgadas implantadas con iones de Al . . . . .	116
6.13. Imagen TEM en condición de campo claro y correspondiente difracción en anillos de Al[2-4.10 <sup>15</sup> ] . . . . .	117
6.14. Efecto memoria de forma de la lámina delgada virgen y Al[2-4.10 <sup>15</sup> ]S . . . . .	117
6.15. Imagen SEM del perfil de las láminas delgadas crecidas sobre HOPG (0001) a implantar con Al y rangos proyectados . . . . .	118

---

6.16. Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura de Al[2- 6.10 <sup>15</sup> ]G . . . . .	119
6.17. Patrones XRD de la lámina delgada virgen y Al[2-6.10 <sup>15</sup> ]G . . . . .	120
6.18. Patrones de difracción en el eje de zona [1 $\bar{1}$ 0] de la lámina delgada virgen y Al[2-6.10 <sup>15</sup> ]G . . . . .	121
6.19. Imágenes TEM en condición de cmapo oscuro mostrando bordes de an- tifase L2 <sub>1</sub> y B2 . . . . .	122
6.20. Efecto memoria de forma de la lámina delgada virgen, Al[2-4.10 <sup>15</sup> ]G - LS y Al[2-6.10 <sup>15</sup> ]G . . . . .	124



# Índice de tablas

1.1. Composición química y propiedades de algunas aleaciones con memoria de forma . . . . .	7
2.1. Composición en peso de los blancos utilizados. . . . .	24
3.1. Composición determinada por medio de EDS de la lámina delgada virgen.	40
3.2. Temperaturas características para las láminas delgadas recocidas. . . .	49
4.1. Composición determinada por medio de EDS de [533K]A. . . . .	58
4.2. Mediana del tamaño de grano ( $\tilde{d}$ ) y ancho de distribución (w) de [503K]A, [533K]A, [563K]A y [593K]A. . . . .	64
4.3. $M_S$ e histéresis de las láminas delgadas crecidas sobre $Al_2O_3$ (001) y $MgO$ (001) a $T_S$ de 503 K, 533 K, 563 K, 593 K y 623 K. . . . .	67
4.4. Relaciones epitaxiales más favorables según el rango de valores de $\rho$ . .	75
4.5. $M_S$ e histéresis de láminas de diferentes espesores crecidas a $T_S = 563$ K sobre Si (001). . . . .	78
4.6. Valores de sobreenfriamiento ( $\Delta T^{mm}$ ) y barrera energética ( $E^{mm}$ ) calculados para las láminas delgadas de espesores mayores a los $0,15 \mu m$ . .	80
4.7. Valores de $\Delta\gamma_{sf}A_{sf}$ y $\Delta T^{sf}$ para $[0,10\mu m]S$ , $[0,15\mu m]S$ , $[0,30\mu m]S$ , $[1,00\mu m]S$ , $[1,30\mu m]S$ , $[2,00\mu m]S$ y $[2,25\mu m]S$ . . . . .	81
6.1. $M_S$ e histéresis de las láminas delgadas implantadas con O. . . . .	109
6.2. Energías, fluencias y dosis empeladas en la implantación con iones de Al.	113
6.3. Relación de intensidades entre las reflexiones $\{002\}_{B2}$ y $\{111\}_{L21}$ con $\{004\}_\beta$ . . . . .	121





# Resumen

Esta tesis se centra en el estudio de láminas delgadas de aleaciones Cu-Al-Ni con memoria de forma crecidas por pulverización catódica. Éstas poseen potenciales aplicaciones en dispositivos micro electromecánicos. La transformación martensítica del material, que da origen al efecto memoria de forma, es sensible a la microestructura y al espesor de las láminas delgadas. La microestructura, a su vez, depende de las condiciones de fabricación. Con el objetivo de determinar cuáles son las mejores condiciones para obtener láminas delgadas de aleaciones Cu-Al-Ni con efecto memoria de forma, se crecieron láminas a diferentes temperaturas del sustrato ( $T_S$ ). Esta temperatura, la cual se varió entre temperatura ambiente y 823 K, afecta la microestructura y las características de la transformación martensítica en las láminas. Sobre las láminas que presentaron transformación martensítica, se probaron diferentes métodos para lograr que el material deforme de manera controlada. Estos métodos consistieron en modificar una de las superficies de las láminas, ya sea por litografía con posterior comido iónico o implantación de iones de O o Al.

La microestructura de las láminas delgadas fue analizada mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. La transformación martensítica fue caracterizada a partir de mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Los resultados muestran que la transformación martensítica es fuertemente afectada por la microestructura, lo cual se evidencia por incrementos en el rango de temperatura de transformación e histéresis mayores respecto a muestras masivas.

Se crecieron láminas delgadas de tamaños de grano comprendidos entre 30 nm y varios micrómetros, las cuales presentan transformación martensítica. Al aumentar el tamaño de grano se encontró que tanto la histéresis como el rango de temperaturas de transformación disminuyen mientras que el salto de resistencia eléctrica aumenta. Esto es producto de la disminución en la densidad de bordes de grano, lo cual disminuye la barrera energética para la transformación martensítica. Analizando láminas delgadas policristalinas de espesores entre 0,10 y 2,25  $\mu\text{m}$  se encontró que al reducir el espesor se estabiliza la fase austenítica, dificultando la transformación martensítica hasta el punto de ser suprimida por completo.

El efecto memoria de forma se analizó deformando las láminas a baja temperatura

en fase martensítica y observando si se recuperaba la forma al calentar por encima de la temperatura de transformación, en fase austenítica. Este efecto se encontró presente en muestras con tamaños de grano por encima de 100 nm. Se buscó inducir el efecto doble memoria de forma, el cual es la propiedad de los materiales de alternar entre las formas de tanto la fase martensítica como de la fase austenítica. Se halló que la implantación de iones de Al en láminas con tamaño de grano micrométrico dio los mejores resultados.

**Palabras clave:** LÁMINAS DELGADAS, PULVERIZACIÓN CATÓDICA, TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

# Abstract

This thesis focuses on the study of shape memory Cu-Al-Ni thin films based growth by sputtering. These films have potential applications in microelectromechanical systems (MEMS). We found that the martensitic transformation, which originates the shape memory effect, depends on the film thickness and the microstructure. Considering that the microstructure depends on the fabrication conditions and with the objective of determining the optimal growth parameters in Cu-Al-Ni thin films, we modifying the substrate temperature ( $T_S$ ) between room temperature and 823 K. The changes in the microstructure produced by  $T_S$  affect the characteristic features of the martensitic transformation. For the cases where martensitic transformation is observed, we tried to induce controlled shape memory. The methods consisted of superficial modification with geometrical patterns using optical lithography and ion milling, and damage profiles using implantation of ions such as O and Al.

The microstructure of the thin films was analyzed by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The martensitic transformation was characterized from resistance versus temperature measurements. The results show that, in comparison with bulk, the changes in the microstructure modify the martensitic transformation temperature, the temperature range of transformation and the hysteresis.

We observe martensitic transformation for Cu-Al-Ni thin films with grain size average between 30 nm and several microns. The increment in the grain size average reduces the temperature range of transformation and the hysteresis, which could be related to the influence of the grain boundary density on the energy barriers. The analysis of the martensitic transformation for samples with thicknesses between 0.1 and 2.25  $\mu\text{m}$  shows that the austenitic phase stabilizes as the thickness decreases. The martensitic transformation is completely suppressed for 0.15  $\mu\text{m}$ .

We analyze the shape of the memory effect comparing the changes between samples deformed in the martensitic phase (low temperatures) and the austenite phase (room temperature). We found that samples with grain size average above 100 nm recover the original shape. Moreover, we work on producing thin films that have the two-way memory effect. The best results are obtained for ion implantation with Al.

**Keywords:** THIN FILMS, MAGNETRON SPUTTERING, MARTENSITIC TRANS-

FORMATION

# Capítulo 1

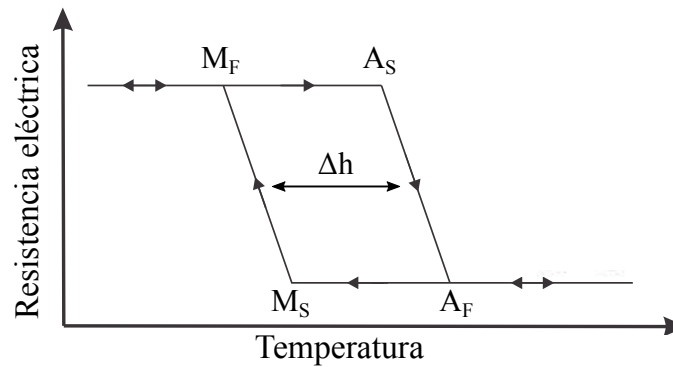
## Introducción

En los recientes años, los dispositivos micro electromecánicos (MEMS) han llamado poderosamente la atención. Estos dispositivos pueden desempeñarse como motores, sensores, válvulas, entre otros, a escala micrométrica [1]. Entre los materiales con potenciales aplicaciones MEMS se encuentran las aleaciones con memoria de forma [1]. La memoria de forma es la capacidad de estas aleaciones de recuperar su forma inicial mediante tratamientos térmicos luego de haber sido deformadas mecánicamente. Esta propiedad surge a partir de una transformación de fase sólido-sólido entre las fases austenita y martensita, llamada transformación martensítica. Este cambio de fases también da lugar a otras capacidades particulares de estos materiales, tales como: efecto pseudoelástico o superelástico, efecto doble memoria de forma, efecto goma, entre otros [2]. Diversos dispositivos micrométricos han sido fabricados empleando estas propiedades. La transformación martensítica y las propiedades que derivan de este cambio de fases son sensibles a la microestructura y la dimensión de la aleación. La reducción del tamaño de grano involucra la estabilización de la fase austenítica, llegando al extremo de suprimir la transformación martensítica [3]. Por otro lado, si la dimensión del material es reducida, al punto que uno o dos granos abarquen todo el espesor o el diámetro de una lámina delgada o un microalambre, respectivamente, se encuentra que las propiedades termomecánicas se asemejan a las de un monocristal [4].

En esta introducción se describirá primero la transformación martensítica y las propiedades que derivan de ésta. Luego se detallarán las estructuras de las fases austenita y martensita. La introducción finalizará con una descripción más desarrollada de la aplicabilidad de las aleaciones con memoria de forma en los dispositivos MEMS y de los efectos de tamaño que las afectan.

## 1.1. Descripción de la transformación martensítica

La transformación martensítica es un cambio de fase sólido-sólido de primer orden no difusivo. El cambio de fase se produce entre una fase de alta temperatura, llamada austenita (fase austenítica), y otra de baja temperatura, llamada martensita (fase martensítica). Al ser no difusiva, los átomos se desplazan de forma coordinada distancias menores a una celda unidad, por lo que la fase martensita hereda la composición química, el orden atómico y los defectos de la fase austenita [2]. Al ser una transformación de primer orden, la transformación martensítica se produce por nucleación y crecimiento [5]. El plano interfaz entre las fases martensita y austenita es un plano invariante o plano de hábito, altamente móvil y libre de distorsión [6]. La transformación martensítica puede ser caracterizada a través mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura. La Fig 1.1 muestra de forma esquemática el cambio de resistencia eléctrica en función de la temperatura de una aleación que transforma martensíticamente [5].



**Figura 1.1:** Esquema de una medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura para una transformación martensítica. Se detallan las temperaturas características.

Enfriando el material, la transformación martensítica comienza a la temperatura  $M_S$  (*Martensite start*) y culmina en la temperatura  $M_F$  (*Martensite finish*). Si luego se procede a calentar, el material empieza a retransformar a la fase austenita en la temperatura  $A_S$  (*Austenite start*) y finaliza en la temperatura  $A_F$  (*Austenite finish*) [2]. La denominación de transformación martensítica directa se referirá a aquella que procede de austenita a martensita, mientras que la denominación de retransformación martensítica se referirá a la opuesta. La denominación de transformación martensítica hará alusión a la transformación en general, que involucra a cualquiera de las dos. La diferencia de camino entre la transformación y la retransformación se denomina histéresis ( $\Delta h$ ), la cual surge a partir de procesos disipativos durante el cambio de fase [2]. La transformación martensítica también puede ser inducida por medio de la aplicación de tensiones mecánicas si la temperatura está por encima de la  $M_S$  y si la tensión de transformación es menor a la tensión de fluencia de las fases involucradas,

dando lugar al efecto superelástico o pseudoelástico [7].

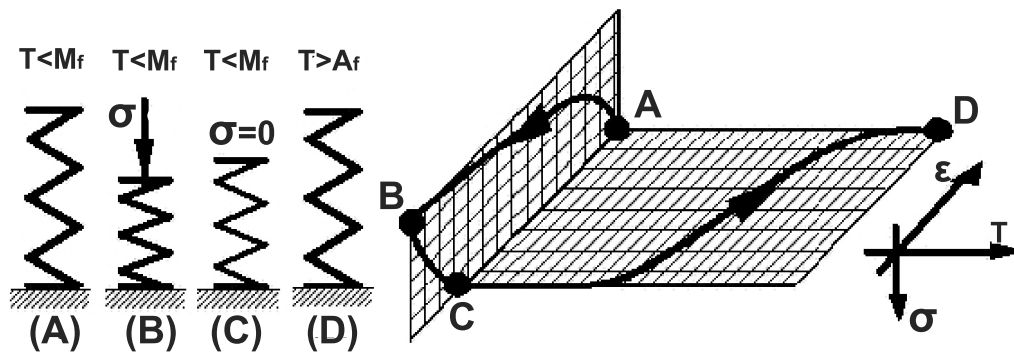
La transformación martensítica conlleva un cambio de estructura cristalina y por ende un cambio de forma del material. Dado que la austenita es una fase de mayor simetría que la martensita existen varias configuraciones de la red cristalina de la martensita que pueden nuclear a partir de la austenita. Cada una de estas configuraciones se denomina variante [2, 6]. Existen 24 de éstas para una transformación del tipo  $L2_1 \rightarrow 18R$  (Ver Sección 1.5) [6]. Grandes tensiones surgen alrededor de la fase martensítica cuando es formada a partir de la fase austenita. Éstas son relajadas mediante el autoacomodo de las variantes de la fase martensítica, minimizando el cambio de forma macroscópico de la aleación. Éstas están relacionadas entre sí por planos de macla, los cuales son altamente móviles cuando se les aplica una tensión mecánica. Esto implica que se forma la variante más favorable frente a la tensión mecánica en detrimento de las restantes, maximizando la deformación [5, 6].

## 1.2. Efectos termomecánicos de la transformación martensítica

La transformación martensítica da lugar a una serie de interesantes propiedades y efectos en las aleaciones que presenten este cambio de fase. Entre las propiedades peculiares de estos materiales se encuentran efecto memoria de forma, efecto superelástico o pseudoelástico, efecto doble memoria de forma, efecto goma, etcétera.

### 1.2.1. Efecto memoria de forma

El efecto de memoria de forma es la capacidad de la aleación de recuperar su forma original por medio de un tratamiento térmico apropiado luego de haber sufrido una deformación mecánica. Por medio de la Figura 1.2 se explica este efecto.



**Figura 1.2:** Efecto memoria de forma, de (A) a (B) el material es deformado a temperatura  $T < M_F$ . De (B) a (C) el material es descargado a temperatura constante. De (C) a (D) el material recupera su forma original al ser calentado a temperatura  $T > M_F$ .

En primer lugar, el material se enfría sin esfuerzo aplicado desde una temperatura  $T > A_F$  a una temperatura  $T < M_F$  (situación A), produciendo la transformación martensítica directa (de austenita a martensita). La martensita se forma de forma autoacomodada, para minimizar el cambio de volumen. Luego, se aplica una tensión mecánica  $\sigma$  (de A a B), produciendo una deformación  $\epsilon$  la cual no surge por la deformación plástica del material, sino por coalescencia de las variantes de la fase martensita más favorecidas por la tensión mecánica en detrimento de otras. Si la tensión mecánica es lo suficientemente elevada puede darse el caso de que el material transforme completamente a una sola variante. Al descargar el material (de B a C), éste se recupera parcialmente conservando una deformación remanente. Por último, el material es calentado a una temperatura  $T > A_F$ , en la cual se produce la retransformación martensítica (de C a D), y como consecuencia la deformación remanente desaparece y el material recupera su forma original.

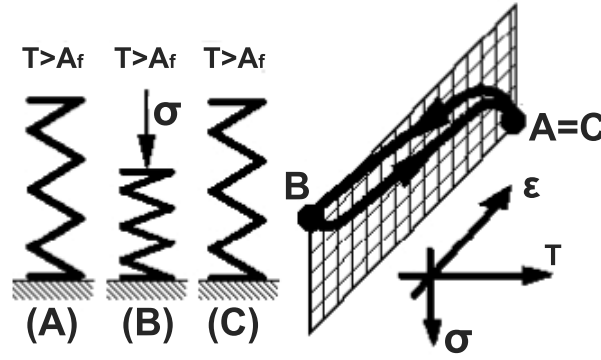
### 1.2.2. Superelasticidad o pseudoelasticidad

Además de ser inducida por temperatura, la transformación martensítica puede ser producida por medio de la aplicación de tensiones mecánicas a temperaturas mayores a  $A_F$ , es decir, estando el material en fase austenita [2]. Pueden obtenerse deformaciones elevadas por medio de tensiones uniaxiales al favorecer la nucleación y crecimiento de las variantes de martensita que deforman el material en la dirección más favorable a la tensión mecánica aplicada [8]. Por medio de la Figura 1.3 se ilustra este fenómeno. Aplicando una tensión mecánica  $\sigma$  a  $T > A_F$  inicialmente se produce la deformación elástica de la fase austenita, y al llegar a la tensión de transformación se induce la transformación martensítica. La transformación procede sin un incremento significativo de la tensión aplicada, la cual se muestra como una meseta en la gráfica de tensión-deformación (de A a B). La fase martensítica inducida por tensión es inestable al disminuir o remover la tensión mecánica a  $T > A_F$ , por lo que el material retransforma a fase austenítica, con un cierto grado de histéresis (de B a C). Este fenómeno se llama superelasticidad o pseudoelasticidad [2].

### 1.2.3. Efecto doble memoria de forma

Cuando el material no sólo recuerda su forma en estado auténtico sino que también lo hace en estado martensítico se dice que posee efecto doble memoria de forma. Este efecto puede lograrse tanto con entrenamientos termomecánicos como por envejecidos en fase martensítica inducida por tensión. Los tratamientos termomecánicos introducen dislocaciones que estabilizan la configuración de variantes de la fase martensítica. Estas dislocaciones permanecen incluso en fase austenita, y el campo de tensiones alrededor de ellas induce ciertas variantes de fase martensita [2]. El envejecido estabiliza la fase





**Figura 1.3:** Ciclo superelástico o pseudoelástico a  $T > A_F$ . De (A) a (B) el material sufre transformación martensítica inducida por la tensión aplicada. De (B) a (C) el material recupera la forma original al descargar.

martensítica por medio de difusión permitiendo que se retengan algunos núcleos de esta fase durante la retransformación. Éstos son responsables de la formación preferencial de ciertas variantes de fase martensítica al enfriar el material por debajo de  $M_S$  en ausencia de tensiones aplicadas [9, 10].

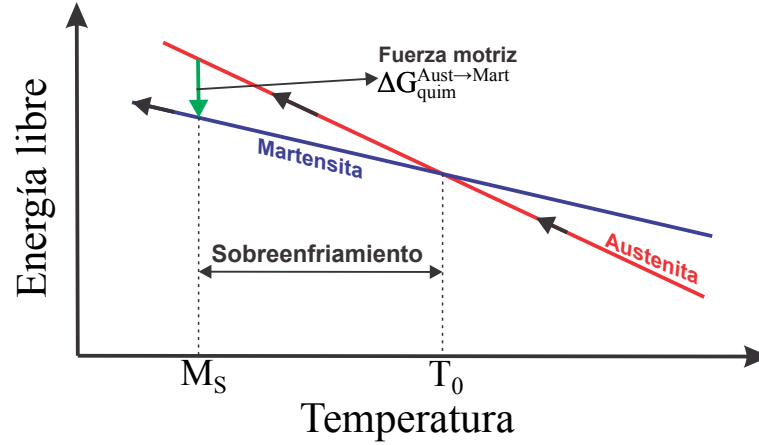
#### 1.2.4. Efecto goma

Varias aleaciones, entre las que se incluyen Au-Cd, Au-Cd-Zn, Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni, pueden ser deformadas elásticamente en fase martensítica como una goma blanda. Este fenómeno se llama efecto goma y surge debido a la reorientación reversible de la martensita. Envejecidos en dicha fase permiten la inversión del proceso de maclado al retirar la tensión mecánica a temperaturas por debajo de  $M_F$  [11, 12].

### 1.3. Aspectos termodinámicos de la transformación martensítica

La transformación martensítica procede por medio de procesos no difusivos, por lo tanto, no hay cambios en la composición por lo que las curvas de la energía libre de Gibbs ( $G$ ) de las fases austenítica y martensítica en función de la temperatura se pueden representar (en un pequeño rango de temperaturas) como muestra la Figura 1.4 [5]. Ambas curvas coinciden en  $T_0$ , temperatura de equilibrio termodinámico entre las dos fases.  $\Delta G_{quim}^{Aust \rightarrow Mart} = G^{Mart} - G^{Aust}$  es el cambio de energía libre de Gibbs al pasar de fase austenítica a fase martensítica. El sistema requiere de un sobreenfriamiento, definido como  $M_S - T_0$ , para la nucleación de la fase martensita, o un sobrecalentamiento para revertir la transformación [2]. El sobreenfriamiento (o sobrecalentamiento) hace que la diferencia  $\Delta G_{quim}^{Aust \rightarrow Mart}$  sea negativa (o  $\Delta G_{quim}^{Mart \rightarrow Aust}$  sea positiva).

sea negativa, para la retransformación) y actúa como fuerza motriz para la nucleación de las fases. El sobreenfriamiento debe ser tal que supere a los términos no químicos. Uno de los términos da cuenta de la energía de deformación elástica,  $E_{elas}^{Aust \rightarrow Mart}$ , que surge por las deformaciones involucradas en la transformación. Es una barrera energética para la transformación martensítica directa ( $E_{elas}^{Aust \rightarrow Mart}$  positivo) pero una fuerza impulsora para la retransformación ( $E_{elas}^{Mart \rightarrow Aust}$  negativo) [4]. Otro término se debe a la energía disipada por el movimiento de interfaces,  $E_{fricc}^{Aust \rightarrow Mart}$ , el cual se opone tanto a la transformación martensítica como a la retransformación ( $E_{fricc}^{Aust \rightarrow Mart}$  y  $E_{fricc}^{Mart \rightarrow Aust}$  son positivos), lo que da origen a la histéresis [13, 14]. El calor disipado hace que la transformación martensítica sea un proceso irreversible desde el punto de vista termodinámico. El balance termodinámico para la transformación directa puede plantearse como sigue



**Figura 1.4:** Dependencia de las energías libres de la fase austenita y martensita con la temperatura.

$$\Delta G_{quim}^{Aust \rightarrow Mart} + E_{elas}^{Aust \rightarrow Mart} + E_{fricc}^{Aust \rightarrow Mart} = 0 \quad (1.1)$$

Y para la retransformación:

$$\Delta G_{quim}^{Mart \rightarrow Aust} + E_{elas}^{Mart \rightarrow Aust} + E_{fricc}^{Mart \rightarrow Aust} = 0 \quad (1.2)$$

La transformación directa empieza a  $M_S < T_0$  y finaliza a  $M_F$ , mientras que la retransformación empieza en  $A_S$  y finaliza en  $A_F$ . Entonces  $T_0$  puede definirse como  $T_0 = \frac{1}{2}(M_S + A_F)$  [15]. En forma general,  $\Delta G_{quim}$  es igual a  $\Delta H_{quim} - T\Delta S_{quim}$ , siendo  $\Delta H_{quim}$  el cambio de entalpía y  $\Delta S_{quim}$  el cambio de entropía entre las fases austenita y martensita, por lo tanto el valor de  $\Delta G_{quim}$  puede ser estimado a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \Delta G_{quim}}{\partial T} = -\Delta S_{quim} \quad (1.3)$$

## 1.4. Aleaciones con memoria de forma

Si bien existen numerosas aleaciones que presentan memoria de forma, las que han atraído más atención y las que poseen mayor importancia comercial son las aleaciones de Ni-Ti, aleaciones de base Cu como Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al y aleaciones ferrosas como Fe-Mn-Si y Fe-Mn-Al-Ni [16]. La Tabla 1.1 muestra los rangos de temperaturas de operación y la histéresis de algunas aleaciones. Existen otros factores que deben tenerse en cuenta al momento de seleccionar una particular aleación para una tarea específica, por ejemplo: costos, estabilidad térmica y química, resistencia a la fatiga, biocompatibilidad, etc.

Aleación	Composición	Temperatura de transformación (°C)	$\Delta h$ (°C)
Ag-Cd	44/49 at %Cd	−190 a −50	15
Au-Cd	46,5/50 at %Cd	30 a 100	15
Cu-Al-Ni	14/14,5 at %Al; 3/4,5 at %Ni	−140 a 100	35
Cu-Al-Ni	13/14 at %Al; 4,5/6 at %Ni	−200 a 180	10
Cu-Zn-Al	20 at %Zn; 14 at %Al	−90 a 130	5
Cu-Sn	15 at %Sn	−120 a 30	
Cu-Zn	38,5/41,5 at %Zn	−180 a −10	10
In-Ti	18/23 at %Ti	60 a 100	4
Ni-Al	36/38 at %Ti	−180 a 100	10
Ni-Ti	49/51 at %Ni	−50 a 110	30
Fe-Pt	25 at %Pt	−130	4
Mn-Cu	5/35 at %Cu	−250 a 180	24
Fe-Mn-Si	32 wt %Mn; 6 wt %Si	−200 a 150	100
Fe-Mn-Al-Ni	34 wt %Mn; 15 wt %Al; 7,5 %Ni	270	100

**Tabla 1.1:** Composición química y propiedades de algunas aleaciones con memoria de forma [5].

Las aleaciones de Ni-Ti son las que poseen el mayor número de aplicaciones comerciales [2], debido a que poseen excelente desempeño en ciclos superelásticos, alta ductilidad, resistencia a la corrosión y cierta biocompatibilidad. Sin embargo, poseen alto costo, son difíciles de fabricar y requieren de tratamientos térmicos específicos [16, 17].

Las aleaciones de base Cu poseen bajo costo de fabricación y en particular el Cu-Al-Ni posee como principal ventaja su estabilidad térmica hasta temperaturas de 200 °C [18]. Poseen excelentes propiedades en estado monocristalino tales como alta deformación con recuperación total [19]. Tienen como principal desventaja una alta anisotropía elástica, lo que las vuelve frágiles por fractura intergranular debido a la acumulación de tensiones en bordes de grano [6, 18]. Por otro lado, muestras de tamaños sub-micrométrico poseen excelente comportamiento superelástico: deformaciones cercanas al 7 % y con recuperación completa se reportaron para micropilares [20] y microalambres [4, 21].

Entre las aleaciones ferrosas, se encuentran las de base Fe-Mn-Si, las cuales son de bajo costo y sencillas de fabricar. El efecto memoria en estas aleaciones se revierte por activación térmica, dado que la transformación martensítica que experimentan no es termoelástica y tiene asociada una amplia histéresis. Por otro lado, aleaciones de Fe-Mn-Al-Ni con un alto contenido de Mn (>30 %) presentan superelasticidad. Éstas han llamado la atención de la comunidad científica dedicada a las aleaciones con memoria de forma por la posibilidad de obtener aleaciones termoelásticas de bajo costo y accesibles a los métodos metalúrgicos convencionales [5].

## 1.5. Transformación martensítica en Cu-Al-Ni

### 1.5.1. Estructura de la fase austenita

La transformación martensítica se da en aleaciones de Cu-Al-Ni en una determinada fase, llamada fase  $\beta$ , la cual es estable en un rango acotado de composición y temperatura. La Figura 1.5 muestra un corte del diagrama de fases ternario de estas aleaciones [6]. La fase  $\beta$  es estable a altas temperaturas pero puede ser retenida metaestablemente a temperatura ambiente si es enfriada rápidamente, en un proceso llamado temple. El calentamiento de aleaciones de Cu-Al-Ni a temperaturas mayores a 200 °C activa la difusión de forma que la fase  $\beta$  se descompone, precipitando las fases de equilibrio  $\alpha$  y  $\gamma_2$  [22].

A altas temperaturas la estructura de la fase  $\beta$  es BCC (Grupo espacial  $Im\bar{3}m$ ). La distribución de los átomos de Cu, Al y Ni es aleatoria en los sitios de la red cristalina. Durante el temple, el material sufre dos procesos de ordenamiento atómico. El primero, exhibe una estructura cristalina B2 (Grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ), el cual es un ordenamiento a primeros vecinos. Mientras que el segundo, que posee una estructura cristalina  $L2_1$  (Grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ), es un ordenamiento a segundos vecinos [23]. Las temperaturas a las que se producen los ordenamientos dependen de la concentración de los aleantes, como muestra la Figura 1.6.

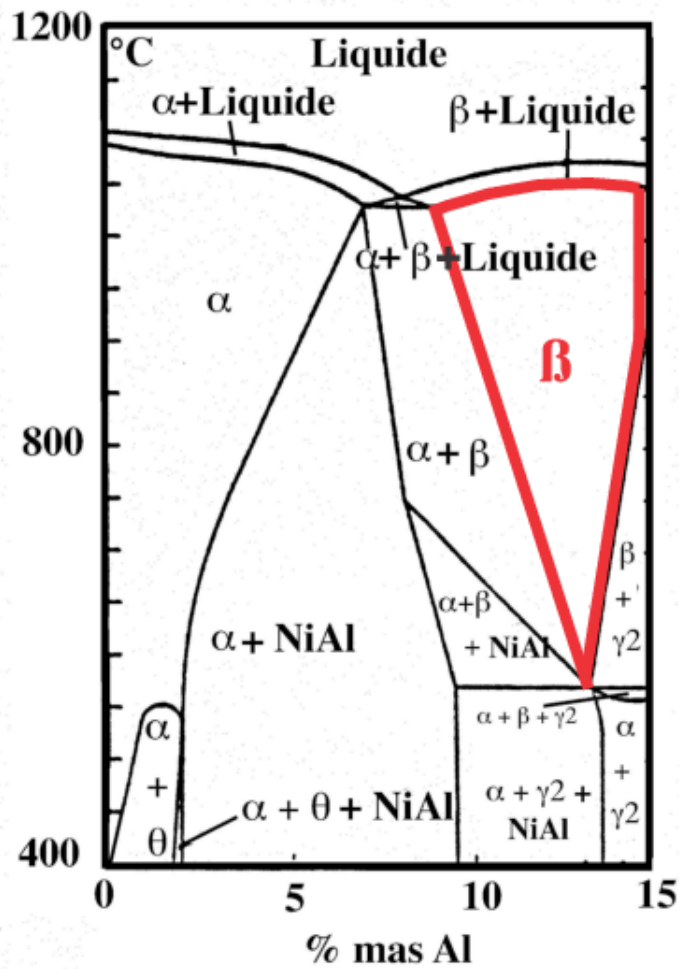


Figura 1.5: Diagrama de fases para Cu-Al-Ni al 3 wt % de Ni.

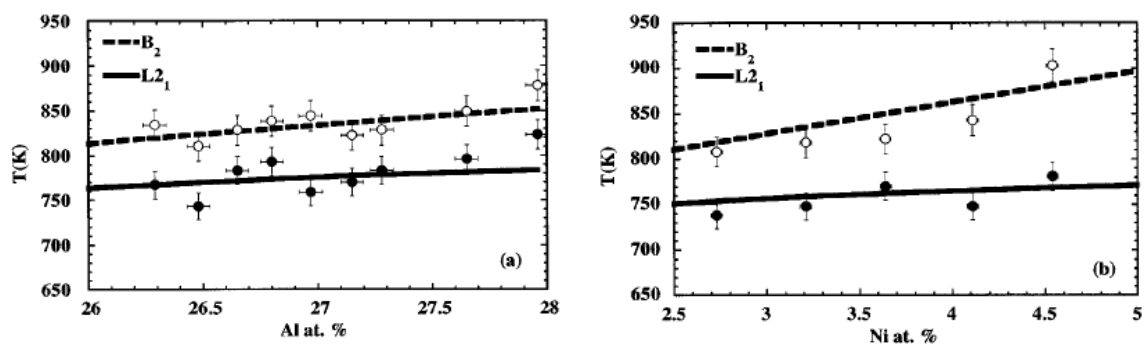
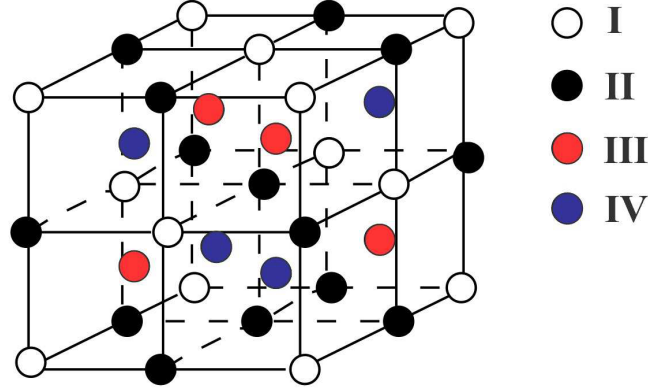


Figura 1.6: Izq.) Temperaturas de ordenamiento en función de la concentración de Al% atómico a 3,64 at % Ni. Der.) Temperaturas de ordenamiento en función de la concentración de Ni % atómico a 27,15 at % Al [24].

La estructura de los ordenamientos pueden ser descriptos en la fase  $\beta$  en base a cuatros subredes FCC (I a IV) superpuestas tal como se muestran en la Figura 1.7. La

probabilidad de ocupación del elemento  $i$  ( $i = \text{Cu, Al, Ni}$ ) en el sitio de la red  $j$  ( $j = \text{I-IV}$ ) puede expresarse como  $P_i^j$  [25].



**Figura 1.7:** Definición de las subredes I, II, III y IV en la estructura correspondiente a la fase  $\beta$  [5].

En la fase  $\beta$  (desordenada a altas temperaturas) se tiene que:

$$P_i^I = P_i^{II} = P_i^{III} = P_i^{IV} = C_i \quad (1.4)$$

En donde todos los elementos tienen idéntica probabilidad de ocupar cualquiera de las cuatro subredes y es igual a la concentración atómica  $C_i$  del elemento  $i$ . Para la fase  $\beta$  con estructura B2 las probabilidades de ocupación son:

$$P_i^I = P_i^{II} \neq P_i^{III} = P_i^{IV} \quad (1.5)$$

Y para la fase  $\beta$  con estructura L2<sub>1</sub> se tiene:

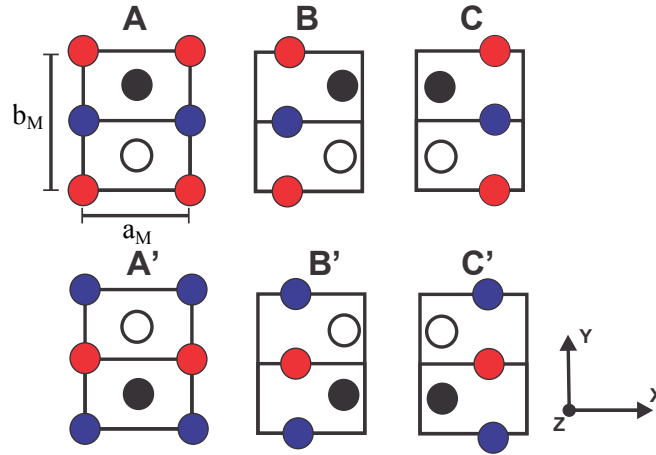
$$P_i^I = P_i^{II} \neq P_i^{III} \neq P_i^{IV} \neq P_i^I \quad (1.6)$$

La composición de las aleaciones de Cu-Al-Ni estudiadas es cercana a la del Cu<sub>3</sub>Al, cuya estructura en fase  $\beta$  sería DO<sub>3</sub>, Al en sitios III y Cu en sitios I, II y IV. Pero debido a la no estequiometría de la aleación los átomos extras de Al ocupan los sitios IV y los átomos de Ni ocupan los sitios I y II. El Cu balancea los sitios I, II y IV. Más precisamente, el ordenamiento en aleaciones ternarias es tipo Heusler L2<sub>1</sub> [7].

El ya mencionado procedimiento de temple se realiza para retener la fase  $\beta$  con ordenamiento a segundos vecinos L2<sub>1</sub> y para evitar la precipitación de otras fases. Esta fase presenta transformación martensítica.

### 1.5.2. Estructura de las fases martensita

Las estructuras compactas de las fases martensita pueden describirse por medio del apilamiento de planos compactos A, B y C. Estos planos, llamados planos basales, derivan de planos del tipo  $\{110\}_\beta$ . Los planos son idénticos entre sí, sólo difieren en las posiciones relativas entre ellos, en un sistema de referencia ortorrómbico. Respecto al plano A, los planos B están desplazados  $\frac{1}{3}a_M$  en la dirección positiva de X, donde  $a_M$  es el parámetro de red de la fase martensita, mientras que los planos C están desplazados  $\frac{2}{3}a_M$  en la misma dirección [26]. La Figura 1.8 muestra estos planos basales [5].



**Figura 1.8:** Planos basales de la martensita. Los planos primados corresponden a los sin primar desplazados un vector  $(0, \frac{1}{2}b_M, 0)$ . Cada sitio puede ser ocupado por diferentes elementos de acuerdo a la probabilidad de ocupación [5].

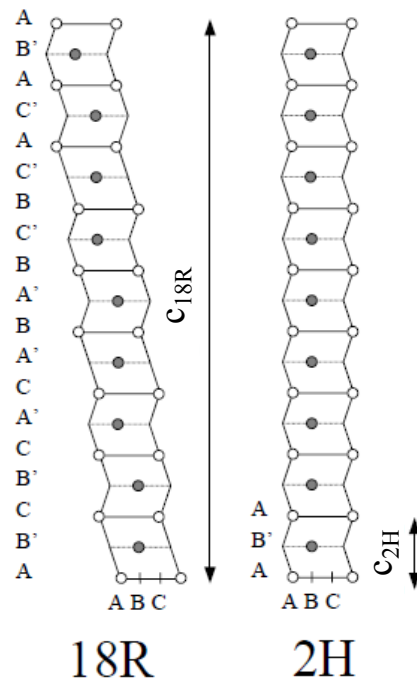
La distribución de los elementos en cada sitio depende del orden heredado de la fase austenita. Los planos primados corresponden a los sin primar desplazados un vector  $(0, \frac{1}{2}b_M, 0)$ , donde  $b_M$  es el parámetro de red de la martensita en la dirección Y. El apilamiento de los planos basales bajo ciertas secuencias forman las siguientes estructuras martensíticas:

- $18R \rightarrow AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB'$
- $2H \rightarrow AB'$

La Figura 1.9 muestra la estructura de las fases martensíticas 18R y 2H [25].

Los planos basales poseen cierta distorsión producto de la diferencia de los tamaños atómicos. Esta distorsión deforma monoclinicamente a la martensita 18R pero no afecta a la martensita 2H [5]. Los parámetros de red de la martensita 18R son [26]:

- $a_{18R} = 0,4405 \text{ nm}$
- $b_{18R} = 0,5356 \text{ nm}$



**Figura 1.9:** Estructura de las fases martensíticas 18R y 2H descritas en base al apilamiento de planos basales. Se indica el parámetro de red  $c$  de cada estructura.

- $c_{18R} = 3,826 \text{ nm}$
- $\beta = 88,4^\circ$

Donde  $\beta$  es el ángulo entre  $c_{18R}$  y  $a_{18R}$ . Los parámetros de la martensita 2H son [26]:

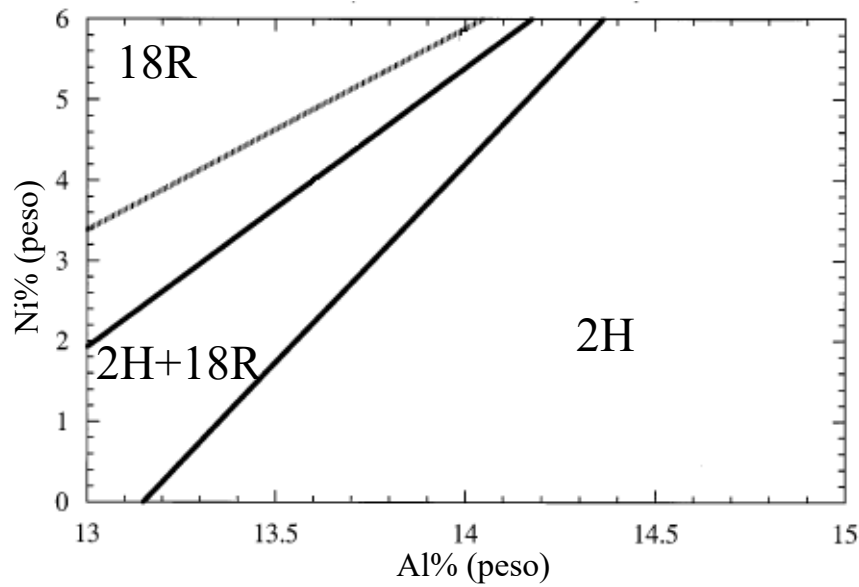
- $a_{2H} = 0,438 \text{ nm}$
- $b_{2H} = 0,537 \text{ nm}$
- $c_{2H} = 0,429 \text{ nm}$

Existen diferencias entre las transformaciones martensíticas  $L2_1 \rightarrow 18R$  y  $L2_1 \rightarrow 2H$ , las cuales deben tenerse en consideración al momento de diseñar un posible dispositivo MEMS. Una de las principales diferencias se encuentra en los anchos de histéresis: en el caso de la transformación martensítica a fase 18R es de 10 K o menor, mientras que para la transformación a fase 2H es considerablemente mayor, en torno a 40 K. Esto se debe a dificultades en la nucleación y procesos friccionales durante el crecimiento de la fase martensita 2H [27, 28].



### 1.5.3. Dependencia de la transformación martensítica con la composición química

En aleaciones de Cu-Al-Ni el tipo de estructura martensítica inducida por la temperatura a partir de la fase  $\beta$  depende de la composición química [29]. La Figura 1.10 muestra un diagrama de fases martensíticas en función de las composiciones químicas de Al y Ni. La fase martensítica 18R es favorecida a altas concentraciones en peso de Ni y bajas concentraciones de Al, mientras que aumentar la concentración en peso de Al favorece la martensita 2H. Existe un rango de composición en la que es posible nuclear simultáneamente ambas fases.



**Figura 1.10:** Diagrama de fases martensita en función de las composiciones químicas en peso de Al y Ni. La línea gris representa la composición eutectoide [30].

Por otro lado, las temperaturas características dependen fuertemente de la composición química. Existen numerosas relaciones empíricas que ajustan la variación de la  $M_S$  con la composición química en Cu-Al-Ni. La de mayor aceptación es la expresión hallada por Recarte y colaboradores [30]:

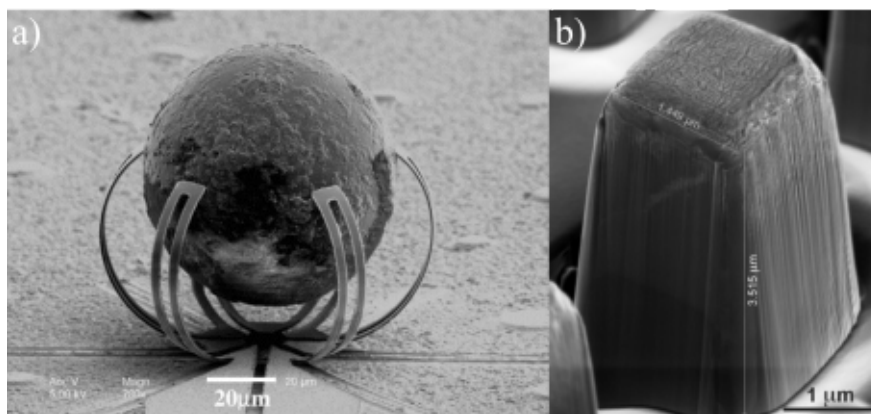
$$M_S (^{\circ}C) = 2433 - 169,9 Al(wt\%) - 19,1 Ni(wt\%) \quad (1.7)$$

Donde Al (wt %) y Ni(wt %) son las composiciones porcentuales en peso de Al y Ni, respectivamente. Esta ecuación permite calcular de forma aproximada la  $M_S$  a partir de la composición de los aleantes. La expresión sólo es aplicable para transformaciones martensíticas  $L2_1 \rightarrow 18R$ .

El diagrama de fases martensíticas y la expresión que rige la dependencia de la  $M_S$  con la composición química nos permitió, en conjunto, delinear el rango de composición necesario para obtener láminas delgadas que transformen a martensita 18R y su  $M_S$ .

#### 1.5.4. Aplicaciones de las aleaciones con memoria de forma en sistemas micro electromecánicos (MEMS)

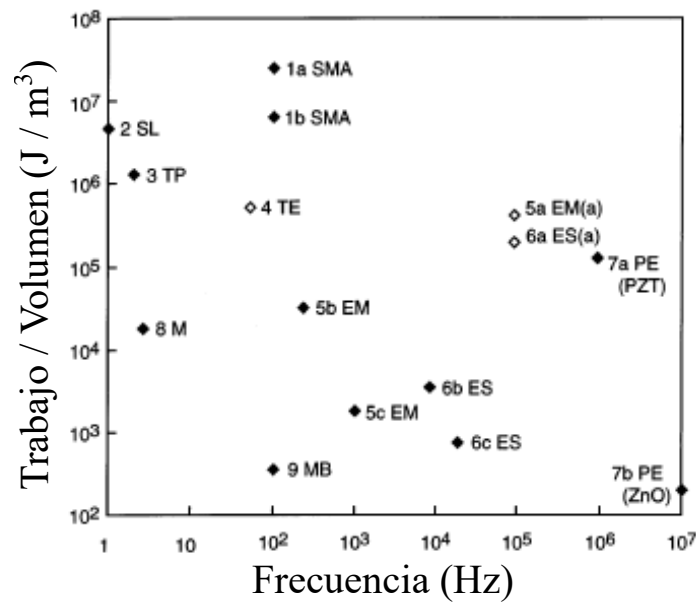
Los sistemas o dispositivos micro electromecánicos (del inglés, MEMS) son dispositivos de reducidas dimensiones, desde varios  $\mu\text{m}$  a unos pocos mm. Los MEMS comprenden desde dispositivos relativamente simples, que no poseen partes móviles o bien pocas, a dispositivos complejos con numerosas partes móviles y con electrónica integrada. Estos dispositivos pueden ser de naturaleza eléctrica, magnética, óptica, térmica, mecánica o fluidica. Los MEMS pueden desempeñarse como sensores, actuadores, válvulas, bombas, dispositivos ópticos, transmisores de radiofrecuencia y en diversas aplicaciones biológicas. Dos ejemplos de estos dispositivos pueden verse en la Figura 1.11.



**Figura 1.11:** a) Imagen SEM de una micropinza de un bimorfo Ni-Ti/DLC capturando una bola de polímero [31]. b) Imagen SEM de un micropilar de Cu-Al-Ni [32].

La Figura 1.11.a muestra una micropinza de Ni-Ti fabricada mediante litografía e integrada en una oblea de Si, la cual alterna entre las posiciones abiertas y cerradas, con lo cual puede capturar diferentes objetos [31]. En tanto que la Figura 1.11.b es una imagen SEM de un micropilar de Cu-Al-Ni fabricado mediante haz de iones focalizados (*Focused Ion Beam*, FIB), estos pilares pueden realizar trabajos de compresión [32].

Las aleaciones con memoria de forma presentan potenciales aplicaciones dentro de los dispositivos MEMS, debido a que el mismo material es la máquina [33] y a que pueden realizar una elevada cantidad de trabajo por unidad de volumen [34]. En el caso de las transformaciones martensíticas inducidas por temperatura, al reducir la escala del material, el tiempo de enfriamiento y de calentamiento se reduce rápidamente dado que la relación superficie/volumen y el coeficiente de convección aumenta pudiendo ser capaces de trabajar a frecuencias de 100 Hz. La Figura 1.12 compara distintos actuadores en el rango micrométrico [34, 35], destacando que las aleaciones con memoria de forma superan a otros materiales en la relación trabajo/volumen, siendo capaces de trabajar a frecuencias medias (Ver Figura 1.12, puntos 1a y 1b).



**Figura 1.12:** Trabajo por unidad de volumen en función de la frecuencia de ciclado para diversos materiales. Diamantes sin llenar representan valores ideales para la actuación, diamantes llenos se basan en datos reales del actuador. 1. Películas delgadas de Ni-Ti, 2. Transformación de fase sólido-líquido, 3. Termoneumáticos, 4. Expansión térmica, 5. Electromagnético, 6. Electroestático, 7. Piezoeléctricos, 8. Músculo, 9. Microburbujas [1].

Reducir la dimensionalidad del material a los fines de construir dispositivos MEMS afecta la transformación martensítica, difiriendo sustancialmente de la que exhiben a escala masiva. Tanto el tamaño de grano como el tamaño del espécimen son determinantes en las propiedades de las aleaciones con memoria de forma [4, 21]. Estos efectos de tamaños son estudiados en diversos sistemas de dimensionalidad reducida, entre los que se encuentran láminas delgadas [36–38], microalambres [4, 39] y micropilares [40, 41]. Las primeras serán las abordadas en esta tesis.

Los sistemas MEMS son usualmente desarrollados sobre silicio, por lo que es conveniente que los dispositivos basados en aleaciones con memoria de forma se fabriquen sobre sustratos de este material [42]. Afortunadamente, el crecimiento, tratamiento térmico y modelado de películas delgadas de aleaciones con memoria de forma son compatibles con los procesos estándares de micromecanizado, lo que permite obtener microdispositivos de estos materiales sobre silicio [34]. Es crucial desarrollar métodos que permitan fabricar dispositivos MEMS basados en aleaciones con memoria de forma que se encuentren parcialmente soportados sobre el sustrato, tal como se mostró en la Figura 1.11.a, donde una micropinza de Ni-Ti se encuentra parcialmente soportada sobre el sustrato de Ni-Ti [31]. Entre las técnicas empleadas para lograr este objetivo se encuentran la litografía y el uso de láminas de sacrificio [43].

### 1.5.5. Efectos de tamaño en aleaciones con memoria de forma

Los dispositivos basados en aleaciones con memoria de forma aplicables a sistemas MEMS deben poseer dimensiones del rango de los micrómetros. Sin embargo, la transformación martensítica exhibe un comportamiento diferente respecto a dispositivos masivos o puede incluso inhibirse al disminuir el tamaño del cristal. El efecto del tamaño puede clasificarse en intrínseco, debido a la microestructura (tamaño de grano, precipitados, etc.), y extrínseco, referente al tamaño del material (D) [44].

La reducción del tamaño de grano (d) en aleaciones de Cu-Al-Ni es una estrategia para minimizar la acumulación de tensiones en bordes de granos grandes debido a la alta anisotropía elástica de este material [4]. La Roca encontró que en aleaciones de base Cu la  $M_S$  disminuye y la histéresis térmica aumenta conforme disminuye el tamaño de grano a partir de los 100  $\mu\text{m}$ , sin embargo los efectos son más notorios a partir de los 20  $\mu\text{m}$  [13, 45]. Tendencia similar se reportó en alambres de Cu-Al-Ni con una microestructura del tipo bambú, en los cuales la tensión de inicio de la transformación martensítica ( $\sigma_{M_S}$ ) y la histéresis en ciclos de tensión - deformación ( $\Delta\sigma$ ) aumentan al disminuir el tamaño del material [4]. Alambres y láminas de Cu-Al-Mn experimentan una disminución en  $\sigma_{M_S}$  y  $\Delta\sigma$  al aumentar la relación d/D [46, 47]. Reducir el tamaño de grano a escala nanométrica puede estabilizar la fase austenita hasta el punto que no es posible nuclear fase martensita por sobreenfriamiento [3]. Por ejemplo la transformación martensítica es completamente suprimida en aleaciones de Ni-Ti con tamaño de grano menor a los 50 nm [4], aunque aleaciones de Cu-Al-Ni presentan transformación martensítica a tamaños de grano de 30 nm [48].

Durante la transformación martensítica inducida por temperatura y libre de tensiones mecánicas, la variación temporal de la energía libre de Gibbs ( $\dot{G}$ ) se define de la siguiente manera [4]:

$$\dot{G} = [\Delta G_{quim} + \gamma_i A_i + \Delta \gamma_{sf} A_{sf} + E_{elas}] \dot{f}_M + E_{fricc} |\dot{f}_M| \quad (1.8)$$

Donde  $\dot{f}_M$  es el cambio de la fracción volumétrica de martensita ( $\dot{f}_M > 0$  durante la transformación directa y  $< 0$  durante la retransformación),  $\Delta G_{quim}$  es el cambio de energía libre por unidad de volumen a la temperatura T y es positivo cuando  $T > A_F$ ,  $\gamma_i$  es la energía interfacial por unidad de área,  $A_i$  es la densidad de área interfacial. Las energías interfaciales involucradas son causadas por interfases austenita-austenita ( $\gamma_{bg}$ ), austenita-martensita ( $\gamma_{am}$ ) y entre maclas de martensita ( $\gamma_{mm}$ ).  $\Delta \gamma_{sf} = \gamma_{sf}^M - \gamma_{sf}^A$  es la diferencia en energía superficial por unidad de área entre la fase martensita y la fase austenita multiplicada por el área superficial específica,  $A_{sf}$ .  $E_{elas}$  es el incremento promedio en la densidad de energía elástica como resultado de la transformación. Los cambios en la energía química, interfacial y elástica son recuperadas durante la retransformación, cuando  $\dot{f}_M$  cambia de signo.  $E_{fricc}$  es el trabajo friccional producido

por el movimiento de interfases, es un término irreversible, disipando energía en forma de calor [4].

En aleaciones policristalinas, la nucleación y crecimiento de las placas de martensita está controlada por los bordes de grano de fase austenita. El ancho promedio de las placas de martensita disminuye con el tamaño de grano a los fines de acomodar la tensión de transformación, lo que influye en la densidad de energía interfacial por unidad de volumen [49]. El número promedio de interfases martensita - martensita,  $N$ , que puede encontrarse en un grano de dimensiones  $d$ , está dado por la siguiente relación:

$$N = d/h_{placa} = 28 \quad (1.9)$$

Donde  $h_{placa}$  es el ancho promedio de placa de martensita. La Roca y colaboradores encontraron una relación lineal al medir  $h_{placa}$  sobre un amplio rango  $d$  en aleaciones policristalinas de Cu-Al-Ni [49]. El ajuste lineal de la gráfica de  $h_{placa}$  en función de ( $d$ ) determinó que  $N = 28$  [49]. La superficie total de interfases martensita-martensita dentro de un grano esférico,  $A^{mm}$ , está dada por la siguiente expresión:

$$A^{mm} = \frac{\pi}{2} d^2 \left( \frac{N^2 - 1}{3N} \right) \quad (1.10)$$

Consecuentemente,  $A^{mm}$  sólo depende del tamaño de grano  $d$ . La densidad de energía por unidad de volumen puede calcularse mediante la siguiente expresión:

$$E^{mm} = \gamma^{mm} \frac{A^{mm}}{V} = \left( \frac{N^2 - 1}{N} \right) \frac{\gamma^{mm}}{d} \quad (1.11)$$

Donde  $V$  es el volumen del grano esférico. Se encuentra que  $E^{mm}$  es inversamente proporcional a  $d$ . Valores de  $\gamma^{mm}$  para Cu-Al-Ni en fase 18R se encuentran en el rango  $0,02 \text{ J.m}^{-2}$  -  $0,07 \text{ J.m}^{-2}$  [50, 51]. La fuerza motriz ( $FM$ ) necesaria para superar la barrera energética impuesta por las interfases entre placas de martensitas está dada por la siguiente expresión:

$$FM = \Delta S \Delta T^{mm}(d) = E^{mm} \quad (1.12)$$

Donde  $\Delta S$  es el cambio de entropía entre las fases L2<sub>1</sub> y 18R, este valor asciende a  $\approx -2 \times 10^5 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$  para el Cu-Al-Ni [52], y  $\Delta T^{mm}$  es el sobreenfriamiento necesario para superar la barrera energética. El sobreenfriamiento necesario para inducir la transformación martensítica a tamaño de grano de 10 nm y usando  $\gamma^{mm} = 0,02 \text{ J.m}^{-2}$  es de 280 K, y de 980 K para  $\gamma^{mm} = 0,07 \text{ J.m}^{-2}$ , lo que explica la estabilización de la fase austenita que por otro lado impide inducir térmicamente la fase martensita [49].

## 1.6. Motivación y estructura de la tesis

Para poder llegar a aplicaciones de aleaciones con memoria de forma en dispositivos MEMS es necesario comprender el rol de la dimensión [4, 40, 44] y la microestructura [36, 53, 54] en la transformación martensítica del material. En las láminas delgadas, la dimensión se relaciona con el espesor de las mismas [55] y la microestructura con el tamaño de grano [56]. Además, la transformación martensítica también se ve afectada por inhomogeneidades químicas [38], fases secundarias [57] y la topología del material [58]. Para obtener láminas de aleaciones con memoria de forma se usa la técnica de pulverización catódica. Trabajos previos fueron realizados en aleaciones de Ni-Ti [35] y aleaciones base Cu [37, 59, 60]. Láminas delgadas de Cu-Zn-Al fueron fabricadas en dos etapas, la primera de las cuales consistió en crecer una lámina de Cu-Al por pulverización catódica y la segunda fue incorporar Zn por procesos difusivos [61–63]. En el caso de láminas de Cu-Al-Ni crecidas por pulverización catódica a temperatura ambiente, Espinoza y colaboradores [60] encontraron que están formadas por dos fases metaestables: hexagonal y BCC, y que no presentan transformación martensítica.

Numerosos dispositivos de escala micrométrica se han fabricado empleando aleaciones con memoria de forma de Ni-Ti, entre los que se encuentran válvulas, bombas, pinzas, sensores, antenas, entre otros [1, 31, 64, 65]. Sin embargo, no se encuentran reportes de MEMS fabricados en aleaciones con memoria de forma de base Cu (Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Al, Cu-Al-Ni, entre otras). Esto se debe, en parte, a la falta de conocimiento del comportamiento de estas aleaciones a escalas micrométricas. La literatura disponible sobre la fabricación por medio de pulverización catódica y caracterización de láminas delgadas de aleaciones con memoria de forma de base Cu, en general, y en particular, sobre Cu-Al-Ni es escasa. Por ello, se avanzó sobre el conocimiento generado por estudios previos en láminas delgadas [37, 60–63].

Esta tesis trata sobre el crecimiento de láminas delgadas de Cu-Al-Ni por medio de pulverización catódica. Se estudió el efecto de la  $T_S$  sobre la microestructura y la transformación martensítica a los fines de evaluar la factibilidad de emplear este material en dispositivos MEMS. En primer lugar, en el Capítulo 2 se detalla el proceso de crecimiento de las láminas delgadas y las técnicas empleadas para la caracterización de la microestructura y la transformación martensítica. Resulta fundamental conocer el rango de temperaturas en el cual es posible obtener láminas delgadas constituidas por fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$  evitando en lo posible la formación de fases de equilibrio, lo cual constituye el eje central del Capítulo 3. Luego de delimitar el rango de temperaturas en el cual se obtiene la estructura  $L2_1$ , se crecieron láminas delgadas a  $T_S$  en torno a la temperatura de recristalización de la estructura  $L2_1$ , lo cual constituye el Capítulo 4. En base a la observación de que aumentar la  $T_S$  incrementa el tamaño de grano y mejora la transformación martensítica, se analiza en el Capítulo 5 el comportamiento

de las láminas delgadas crecidas a temperaturas en torno a  $T_S = 823$  K. Se estudia en estas láminas el efecto de recocidos a 473 K sobre la transformación martensítica.

Para que las láminas delgadas basadas en aleaciones con memoria de forma puedan ser implementadas en sistemas MEMS deben presentar un movimiento cíclico y reproducible, esto es, el denominado efecto doble memoria de forma. En muestras masivas, éste se logra usualmente mediante entrenamientos termomecánicos, los cuales son difíciles de implementar a escalas micrométricas [2, 66]. Luego de hallar métodos satisfactorios para crecer láminas delgadas de Cu-Al-Ni que presentan transformación martensítica, se evalúan diversas metodologías para modificar estas láminas a los fines de inducir la doble memoria de forma, favoreciendo el movimiento cíclico en alguna dirección en particular. Esto constituye el Capítulo 6. Finalmente, en el Capítulo 7 se desarrollan las conclusiones alcanzadas y detallan posibles caminos en los que seguir el trabajo.





# Capítulo 2

## Método experimental

El presente capítulo se encuentra separado en dos secciones. La primera, “Fabricación de láminas delgadas”, consiste en la descripción de los procedimientos realizados para fabricar las láminas delgadas y posteriores tratamientos utilizados para modificar las propiedades de éstas. En tanto que la segunda sección, “Técnicas de caracterización”, detalla las técnicas empleadas para estudiar las propiedades de las láminas delgadas.

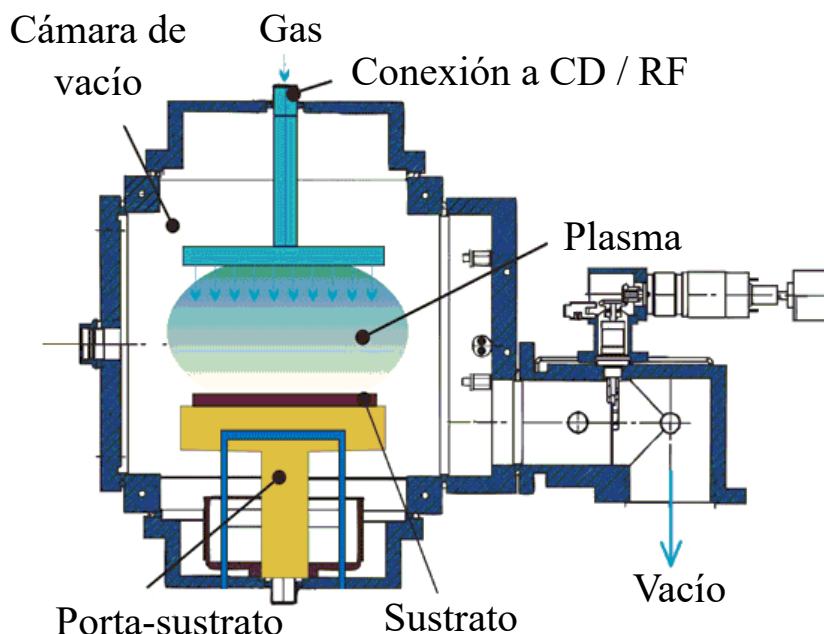
### 2.1. Fabricación de láminas delgadas

#### 2.1.1. Pulverización catódica (*Magnetron Sputtering*)

La pulverización catódica es una técnica versátil que permite fabricar láminas delgadas de diversos materiales y sobre diferentes sustratos. Se basa en el bombardeo, por medio de iones energéticos generados en una descarga eléctrica en forma de plasma, de un sólido cuyos átomos superficiales son arrancados y eyectados del material debido a la transferencia de momento cinético. Los átomos arrancados luego se condensan sobre la superficie del sustrato formando láminas delgadas. La Figura 2.1 muestra un esquema simplificado del sistema de pulverización catódica.

Un sistema de pulverización catódica consta de un cañón sobre el cual se monta un blanco del material a crecer, el cual se encuentra dentro de una cámara de vacío. Al blanco se le aplica un potencial negativo respecto a la cámara, que se encuentra conectada a tierra. Esto genera una descarga eléctrica que ioniza el gas Ar y produce el plasma. Los iones  $\text{Ar}^+$  son acelerados hacia el cátodo y lo erosionan, formando una pluma de ablación del material blanco, el cual se condensa en el sustrato. El plasma puede sostenerse en blancos metálicos por medio de diferencias de potencial de corriente continua (CD). Sin embargo, para materiales aislantes se requiere de la aplicación de diferencias de potencial de corriente alterna, en el rango de radiofrecuencias (RF), de lo contrario la superficie del blanco se carga positivamente imposibilitando que el plasma

se autosostenga [67].

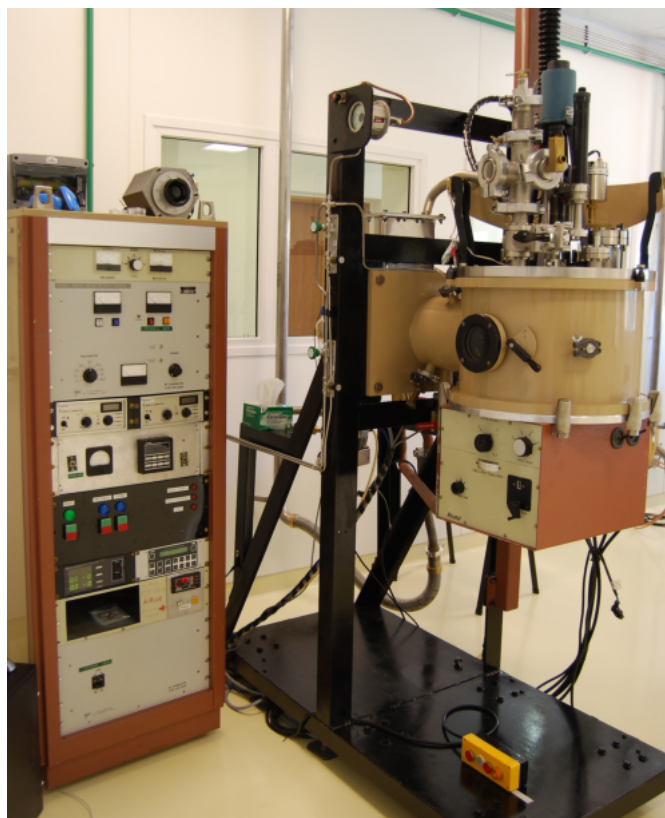


**Figura 2.1:** Esquema del sistema de pulverización catódica [68].

En un sistema *Magnetron Sputtering* se sobreimpone un campo magnético paralelo a la superficie del cátodo, que produce en los electrones del plasma un movimiento en espiral, el cual incrementa la probabilidad de colisión entre éstos y los átomos de Ar. La mayor cantidad de iones  $\text{Ar}^+$  mejora la estabilidad del plasma y aumenta la eficiencia del proceso. Además, el campo magnético disminuye el daño de bombardeo electrónico sobre la lámina delgada en crecimiento al evitar que los electrones sean expulsados hacia el sustrato [67].

Se utilizó un magnetrón multicañón ALCATEL (Figura 2.2) de tres cañones en configuración paralela con capacidad de crecimiento en atmósfera inerte u oxidante hasta  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puede crecer materiales conductores y aislantes, al poder aplicar diferencias de potencial CD y RF.

Se crecieron láminas delgadas de Cu-Al-Ni de espesores entre  $70\text{ nm}$  y  $6\text{ }\mu\text{m}$  sobre sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001), Si (001) y HOPG (0001) (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, HOPG). El sustrato es montado sobre un portamuestra que contiene en su interior un calefactor resistivo que permite calentar hasta temperaturas de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La temperatura es monitoreada por medio de una termocupla que se encuentra ubicada debajo del sustrato. El equipo se operó a presiones base menores a  $5 \times 10^{-6}$  torr, en atmósfera de Ar a 10 mtorr y a potencia de 50 W. La distancia entre el sustrato y el cátodo es de 7 cm. Para obtener láminas delgadas libres del sustrato se crece, previo al Cu-Al-Ni, una lámina de sacrificio de Fe de 150 nm a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la cual luego es disuelta anódicamente (Ver subsección 2.1.3).



**Figura 2.2:** Equipo de pulverización catódica ALCATEL.

### 2.1.2. Preparación de los blancos para pulverización catódica

Las aleaciones ternarias de Cu-Al-Ni se prepararon a partir de elementos de purzas Cu 99,999 %, Al 99,999 % y Ni 99,99 % comprados a Aldrich. Se cortó material suficiente para constituir 50 g de aleación. Posterior al corte, se removi6 el 6xido superficial por medio de ataque con 6cidos: se us6  $\text{HNO}_3$  :  $\text{H}_2\text{O}$  (50:50 v/v %) para el Cu,  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{HCl}$  :  $\text{HF}$  (60:30:10 v/v %) para el Al y  $\text{HF}$  :  $\text{HNO}_3$  (50:50 v/v %) para el Ni.

Dada la diferencia entre las temperaturas de fusi6n de los metales empleados, 1358 K para el Cu, 933 K para el Al y 1728 K para el Ni, se prepararon las aleaciones en varias etapas. Primero se fundi6 el Cu junto al Ni en un horno de arco el6ctrico. Luego se encapsul6 la aleaci6n de Cu-Ni resultante junto al Al en ampolla de cuarzo de di6metro externo  $\sim 3,5$  cm a la que se hizo vaci6 mediante bomba mec6nica y se purg6 con Ar. A continuaci6n, se fundi6 en un horno resistivo vertical a  $\sim 1373$  K y se templ6 en agua a temperatura ambiente, obteniendo la aleaci6n de Cu-Al-Ni [7].

Los blancos de Cu-Al-Ni deben poseer un di6metro 3,8 cm a los fines de ser empleados para la fabricaci6n de las l6minas delgadas. Para ello, las aleaciones de Cu-Al-Ni obtenidas anteriormente se encapsularon en ampollas de cuarzo de  $\sim 4,2$  cm de di6metro externo, evacuadas por medio de bomba mec6nica y purgadas con Ar. Se fundi6 en un horno de inducci6n y se templ6 en agua a temperatura ambiente. Finalmente, los

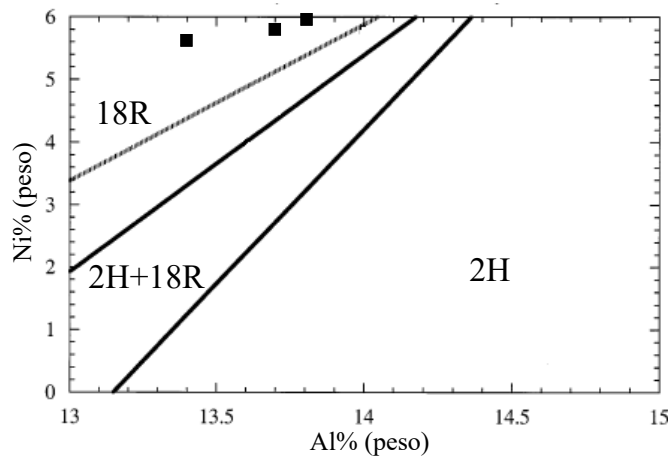
botones fueron maquinados en torno para asegurar el diámetro requerido.

Se prepararon tres blancos de Cu-Al-Ni cuyas composiciones nominales en peso (wt %) se muestran en la Tabla 2.1

Nombre	Cu (wt %)	Al (wt %)	Ni (wt %)	$M_S$ (°C)
A1	80,15	13,85	6,00	-35
A2	80,55	13,70	5,75	-5
A3	81,00	13,40	5,61	49

**Tabla 2.1:** Composición nominal en peso de los blancos utilizados.

La composición de los blancos se eligió teniendo en cuenta su influencia en la temperatura de transformación martensítica y en la fase martensítica resultante [30]. En la Figura 2.3 se muestran la o las fases martensíticas obtenidas según la composición en peso de Al y Ni de la aleación, y además se indican las composiciones de los blancos empleados.



**Figura 2.3:** Diagrama de fases metaestable de martensita inducida en función de la composición en peso de Al y Ni para aleaciones de Cu-Al-Ni. La línea discontinua es la concentración del eutectoide (mínimo de estabilidad de la fase  $\beta$  de equilibrio indicado en la Figura 1.5). Se señalan las composiciones de los blancos empleados [30].

Por otro lado, la  $M_S$  se calculó a partir de la Ecuación 1.7 [30]. La ecuación indica que pequeños cambios en la composición producen grandes cambios en la  $M_S$ , por lo que se requiere controlar con precisión las masas de los metales que constituyen los blancos.

### 2.1.3. Disolución anódica

Se empleó una lámina de sacrificio de Fe, dado que permite ser disuelta anódicamente sin dañar al Cu-Al-Ni, y así separar la lámina delgada del sustrato. Para ello se empleó una celda electroquímica convencional de tres electrodos. La lámina delgada adherida al sustrato es el electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl constituye el electrodo de referencia y un alambre de Pt actúa como contraelectrodo. Se aplica una diferencia de potencial de -50 mV durante aproximadamente 24 hs en un electrolito 0,05 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

### 2.1.4. Tratamientos térmicos

Para evitar la oxidación durante tratamientos térmicos a altas temperaturas, las láminas delgadas son envueltas en Ta y luego encapsuladas en tubos de cuarzo bajo atmósfera de Ar. A los fines de retener la fase  $\beta$  a temperatura ambiente, ciertas láminas delgadas requirieron ser tratadas térmicamente a 850 °C durante 30 minutos y templadas en agua con hielo. Las cápsulas de cuarzo deben abrirse rápidamente antes de templarse, para evitar la formación de fase  $\gamma$ .

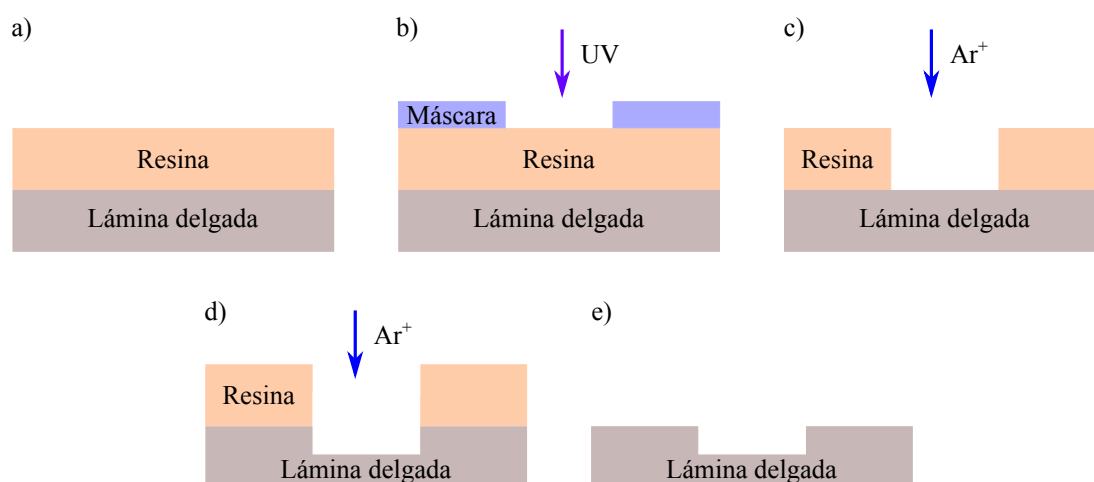
Tratamientos térmicos a bajas temperaturas, típicamente entre los 100 y 350 °C, se realizaron a atmósfera abierta.

### 2.1.5. Litografía óptica y ataque iónico

El procedimiento de litografía óptica y ataque iónico se desarrolló a través de los siguientes pasos, los cuales se encuentran representados gráficamente en la Figura 2.4:

- (a) Se aplican unas pocas gotas de resina  $\mu$ -posit S1400 sobre la lámina delgada. La cobertura homogénea se logra mediante rotación en un *Spin-Coater* a 5000 rpm durante 1 min. Luego se calienta a 90 °C durante 30 min en una plancha de calentamiento a los fines de endurecer la resina.
- (b) En una alineadora de máscaras MBJ4 desarrollada por SUSS Microtech, equipada con lámpara de mercurio ( $\lambda = 365$  nm) y control de desplazamiento en las direcciones X, Y y Z, se expone la resina bajo la máscara durante 10 s.
- (c) Revelado de la resina, sumergiendo la muestra durante 10 s en una disolución acuosa 1:5 de revelador AZ400K. Este procedimiento remueve la resina que resultó expuesta a la luz.
- (d) Se expone las láminas al ataque iónico por medio de un plasma de  $\text{Ar}^+$  en un equipo de ataque iónico reactivo (*Reactive Ion Etching*, RIE) Sintech SI-500 (*Reactive Ion Etching*). Estos iones erosionan el material no cubierto por la resina.

- (e) La resina restante es removida por medio de solventes orgánicos, quedando la lámina delgada con el diseño geométrico de la máscara.



**Figura 2.4:** Procedimiento de litografía óptica y ataque iónico.

Tanto la litografía óptica como el proceso de ataque iónico se realizaron en las dependencias del Instituto Nacional de Nanotecnología en el Centro Atómico Bariloche.

### 2.1.6. Implantación de iones

La implantación de iones de O y Al se realizó mediante el Acelerador lineal TANDEM 1,7 MV, que se encuentra en la División Colisiones Atómicas y Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche. Las simulaciones de dinámica molecular para determinar la penetración de los iones y los desplazamientos atómicos se realizaron mediante un software SRIM/TRIM.

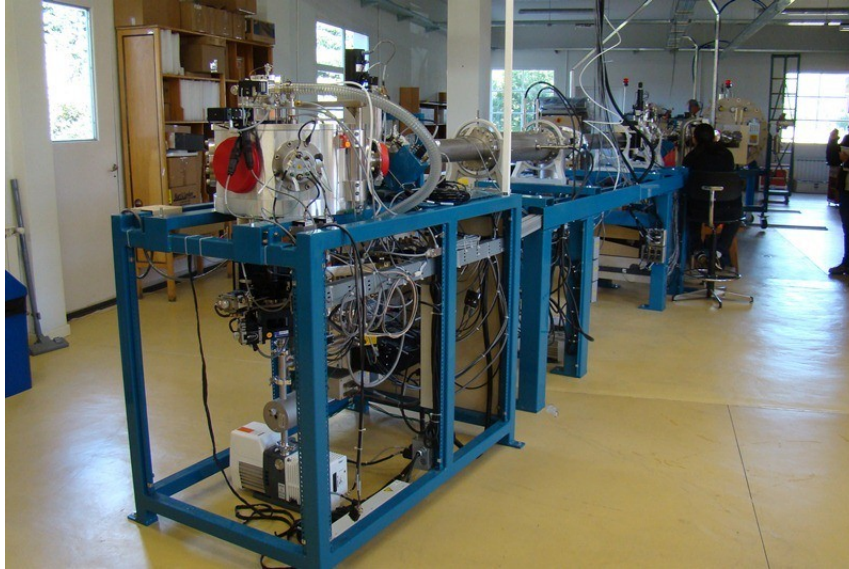
#### Acelerador lineal TANDEM 1,7 MV

El sistema de aceleración es un NEC Pelletron 5SHD (Figura 2.5) con una fuente de iones negativos por *sputtering* de Cs (SNICS II). Una cadena de *pellets* carga el terminal hasta energías de 1,7 MV. La cámara de vacío que aloja a las muestras a implantar se encuentra en vacío, a una presión menor a  $1 \times 10^{-6}$  Torr.

#### SRIM/TRIM

El software SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*, frenado y recorrido de los iones en el material) es un conjunto de programas en lenguaje FORTRAN 77 que calcula el frenado y recorrido de los iones con los que se bombardea un material mediante la aproximación de colisiones binarias [69]. Incluido en el SRIM, se encuentra el programa TRIM (*Transport of Ion in the Matter*, transporte de los iones en el material). El cual

calcula mediante el método de Monte Carlo las interacciones de los iones incidentes con el blanco. Se lo utilizó para determinar el rango efectivo de los iones (penetración de los iones en el blanco) y el perfil de generación de vacancias [69]. El software no tiene en cuenta la estructura cristalina del blanco.

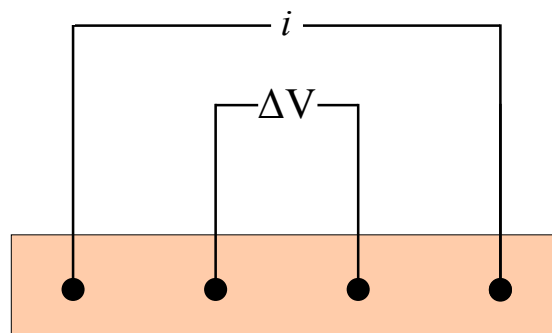


**Figura 2.5:** Acelerador lineal TANDEM 1,7 MV.

## 2.2. Técnicas de caracterización

### 2.2.1. Resistencia eléctrica en función de la temperatura

La transformación martensítica es estudiada por medio de mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Esto se logra mediante una geometría convencional de cuatro puntas, la cual se muestra esquemáticamente en la Figura 2.6.



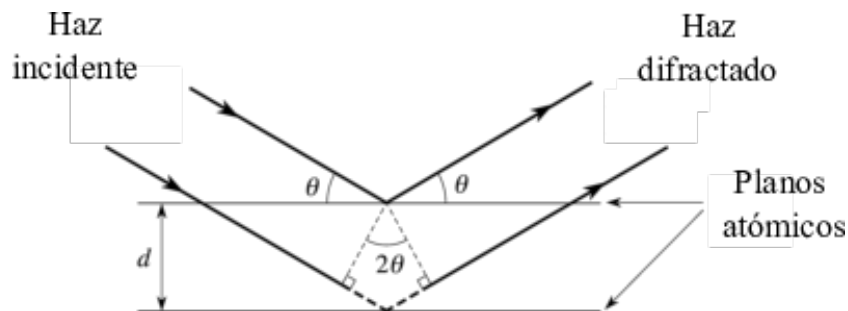
**Figura 2.6:** Geometría de cuatro puntas para la medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura.  $\Delta V$  se refiere a las terminales de voltajes e  $i$  a las terminales de corriente.

En esta configuración, las cuatro puntas (alambres de cobre con diámetro

$\sim 50 \mu\text{m}$ ) se fijan a una tira rectangular de 2 mm x 10 mm de la lámina delgada mediante pintura de plata. Las dos puntas exteriores aplican una corriente constante, mientras que las dos puntas internas registran la caída de potencial. Luego mediante la Ley de Ohm ( $V = i \times R$ ) se determina la resistencia eléctrica del material. Las mediciones se realizan invirtiendo la polaridad de la corriente para anular los potenciales de contacto. El portamuestra es una chapa de cobre aislada eléctricamente de la muestra mediante cinta mylar. Ésta se fija mecánicamente sobre un cabezal de cobre que contiene el termómetro en su interior. Las mediciones se realizan a temperaturas de entre 50 y 360 K mediante criogenerador de He de ciclo cerrado, a velocidad de barrido de temperatura de  $\sim 3 \text{ K/min}$ . Utilizando esta rampa, la diferencia de temperatura de la muestra respecto a la temperatura registrada por el termómetro es típicamente menor a 0,2 K.

### 2.2.2. Difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD)

La estructura cristalina puede estudiarse mediante la interacción elástica de fotones de rayos X con los átomos del material, los cuales dispersan la radiación incidente. El haz de rayos X incidente es difractado, y da lugar a interferencias constructivas y destructivas en ciertas direcciones que dependen de la estructura cristalina del material. Como puede verse en la Figura 2.7, la interferencia constructiva se da cuando la diferencia de camino, entre los dos haces difractados es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda del haz [70].



**Figura 2.7:** Representación esquemática de la interferencia constructiva de haces difractados.

La ley de Bragg expresa este concepto:

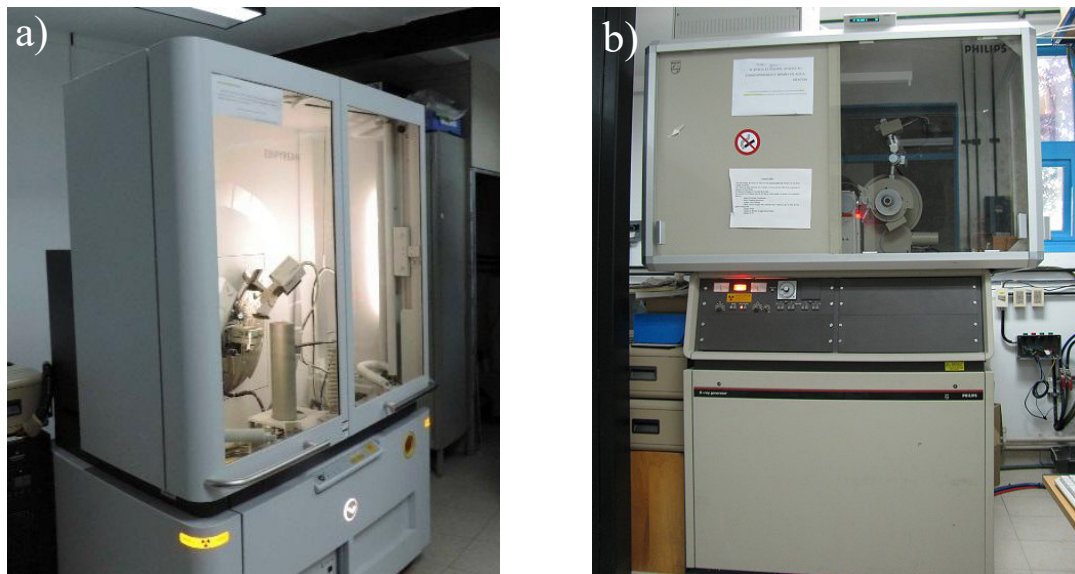
$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (2.1)$$

Siendo  $hkl$  los índices de Miller del plano difractante,  $d_{hkl}$  la distancia entre estos planos,  $\theta_{hkl}$  el ángulo correspondiente,  $n$  un número entero y  $\lambda$  la longitud de onda, con un valor de  $1,54184 \text{ \AA}$ , para la radiación  $K\alpha_1$  del Cu.



Se emplearon los difractómetros pertenecientes al Laboratorio de Caracterización de Materiales del Centro Atómico Bariloche (Figura 2.8):

- PANalytical Empyrean. Cuenta con un detector multicanal PIXcel 3D1 y un módulo PreFix que permite cambiar diferentes configuraciones pre-alineadas, entre las que se encuentra una cuna de Euler (Chi-Phi-Z 240 mm reflection).
- PHILIPS PW 1820. Es un difractómetro convencional, cuenta con cámaras de baja y alta temperatura.

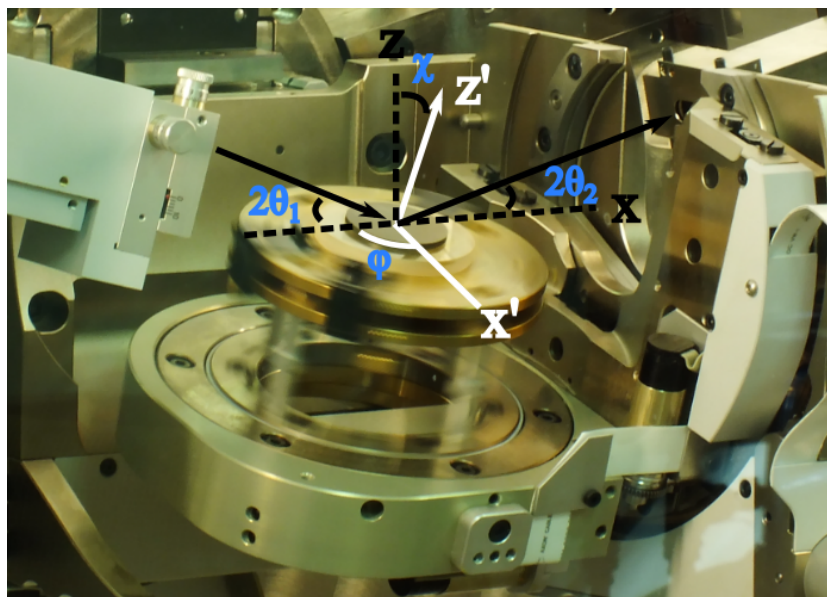


**Figura 2.8:** a) Difractómetro PANalytical Empyrean. b) Difractómetro PHILIPS PW 1820.

La cuna de Euler (Figura 2.9) es un goniómetro de dos ejes que permite ubicar la muestra respecto del sistema de referencia del laboratorio. Este dispositivo controla a voluntad los ángulos  $\chi$  y  $\phi$ , y la posición  $z$  (altura de la muestra).

Los ejes  $x$  y  $z$  son los ejes del sistema de referencia del laboratorio, mientras que los ejes  $x'$  y  $z'$  son los ejes del sistema de referencia de la muestra. Los ángulos  $2\theta_1$  y  $2\theta_2$  son los ángulos entre el plano de la muestra y el haz incidente y difractado, respectivamente. El ángulo  $\phi$  da cuenta de la rotación en torno al eje  $z'$ , mientras que el ángulo  $\chi$  es la rotación respecto del eje  $x$ . El defasaje entre los ángulos  $2\theta_1$  y  $2\theta_2$  define al ángulo  $\omega$ .

La textura de las láminas delgadas de Cu-Al-Ni fue analizada mediante curvas de hamacado (barridos  $\omega$ ). Una curva de hamacado es una medida de la intensidad de una reflexión ( $hkl$ ) manteniendo  $2\theta$  constante (haz incidente y detector fijos) en función del ángulo de inclinación de la muestra (a  $\phi = \chi = 0^\circ$ ). Una medición de barrido en  $\phi$  permite rotar la muestra  $360^\circ$  manteniendo los ángulos  $2\theta \neq 0^\circ$ ,  $\omega = 0^\circ$  y  $\chi \neq 0^\circ$  constantes en los valores correspondientes a una reflexión ( $hkl$ ). Además se analizó si el crecimiento de láminas es epitaxial mediante barridos  $\phi$  (entre  $0^\circ$  -  $360^\circ$ )



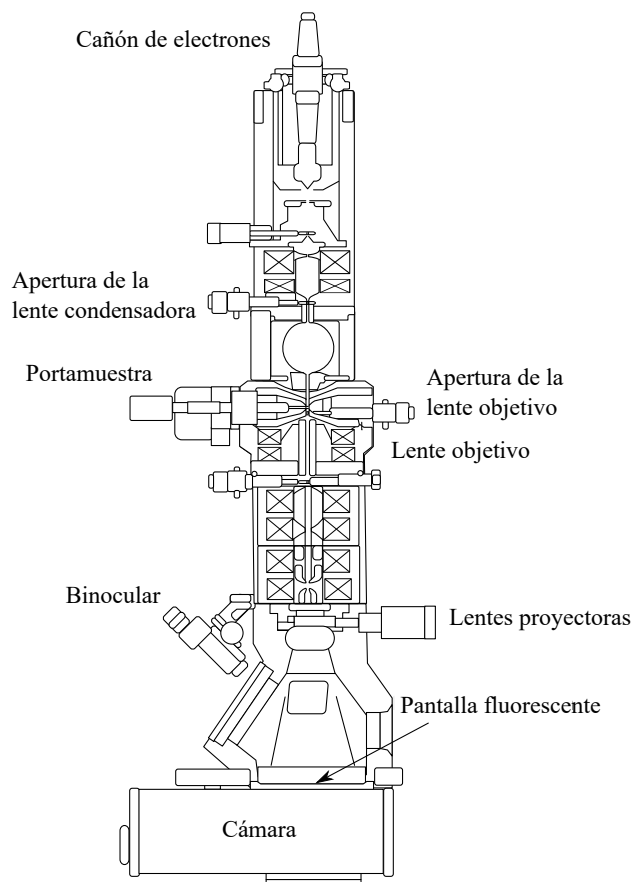
**Figura 2.9:** Cuna de Euler. Se definen esquemáticamente la posición  $z$  junto a los ángulos  $\phi$  y  $\chi$ . Los ejes  $x$  y  $z$  corresponden al sistema de referencia del laboratorio y los ejes  $x'$  y  $z'$  al sistema de referencia de la muestra.

### 2.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy, TEM*)

Al utilizar electrones acelerados a velocidades relativistas, los cuales poseen longitudes de onda del rango de los pm, los TEM logran resolver distancias del orden de Å. Tal poder de resolución permite estudiar la microestructura de las láminas delgadas: granos, precipitados, dislocaciones, fallas de apilamiento, etc. Un TEM consiste en un cañón de electrones y un conjunto de lentes electromagnéticas dentro de una columna de vacío, como muestra la Figura 2.10. Las lentes electromagnéticas coliman, condensan y dirigen el haz de electrones, por lo que su desempeño determina la resolución máxima del equipo.

Las imágenes se forman con los electrones que atraviesan la muestra, y dado el escaso poder de penetración de éstos, las muestras a estudiar deben tener espesores menores a los 200 nm. Sin embargo, el poder de penetración depende del voltaje de aceleración y de la conductividad del material estudiado. Si se selecciona sólo el haz de electrones transmitido, que no ha sufrido difracción, para formar la imagen, se dice que la imagen está en contraste de campo claro (*Bright Field, BF*). Por el contrario, si selecciona un haz difractado, el contraste se denomina campo oscuro (*Dark Field, DF*). La disposición y la intensidad de los haces difractados que conforman un patrón de difracción permiten extraer información de la estructura cristalina y de los defectos de ella. Por último, la interferencia entre varios haces da lugar al contraste de fases, lo que permite resolver la estructura atómica de un material cristalino. Este régimen de

operación se denomina microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM) [71].



**Figura 2.10:** Representación esquemática de un TEM.

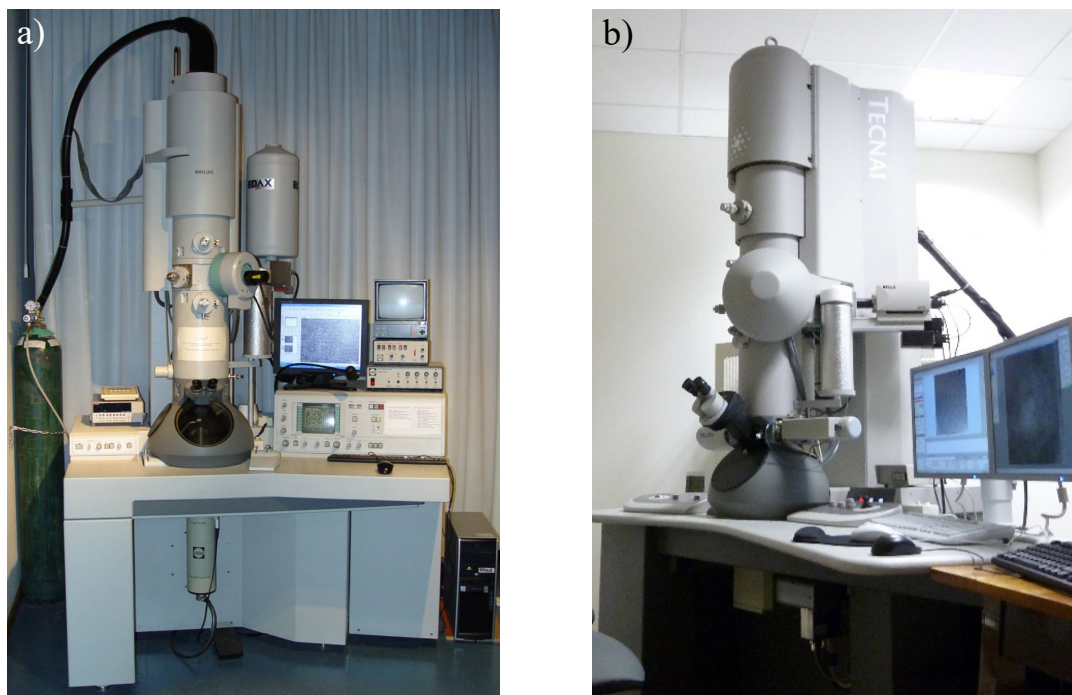
Se emplearon los TEM pertenecientes a la División Física de Metales del Centro Atómico Bariloche (Figura 4.7):

- PHILIPS modelo CM200UT, cañón de  $\text{LaB}_6$  a 200 kV, cámara digital CCD KeenView de 1,3 MPix y unidad microanalítica EDAX Genesis.
- FEI modelo TECNAI F20, cañón de emisión de campo tipo Schottky (FEG) a 200 kV, cámaras digitales CCD GATAN Ultrascan y CCD OLYMPUS Veleta y unidad microanalítica EDAX Apollo.

Las láminas delgadas debieron ser adelgazadas para poder ser estudiadas por TEM, para lo cual se usaron los siguientes equipos:

- Afinador iónico GATAN PIPS 691. Este equipo remueve material por medio de un haz de iones de  $\text{Ar}^+$  acelerados entre 1 a 6 KeV, pudiendo variar el ángulo de incidencia del haz con la superficie del material en un ángulo rasante menor a 10 grados.

- Haz de iones focalizados (*Focused Ion Beam*, FIB) FEI Helios 600. Equipamiento capaz de realizar cortes precisos por medio de haces de tamaños entre 2,5 y 6 nm de iones  $\text{Ga}^+$ . Se requirió de este equipo para preparar muestras de sección transversal. Operado por el Dr. F. Soldera en el Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería de la Universidad de Saarland, Alemania.



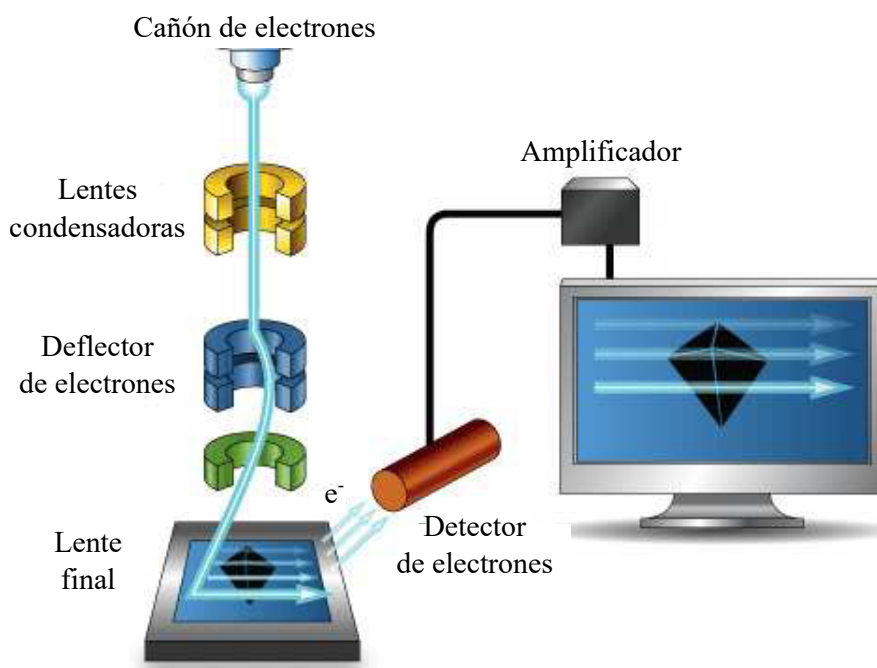
**Figura 2.11:** a) TEM PHILIPS modelo CM200UT. b) TEM FEI modelo TECNAI F20.

#### 2.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM)

Al igual que en el TEM, los microscopios SEM utilizan haces de electrones para formar la imagen. Para ello el equipo genera un haz de electrones, del rango de varias decenas de keV, que inciden en la muestra. Los electrones generados por la interacción del haz con la superficie del material son analizados por diferentes detectores para crear una imagen que puede reflejar la topografía y las variaciones de composición superficiales. Los microscopios SEM consisten en un cañón de electrones y un conjunto de lentes electromagnéticas dentro de una columna de vacío (Figura 2.12). Para generar el barrido, los SEM poseen bobinas deflectoras que desvían el haz respecto del eje óptico y producen el barrido sobre la superficie de la muestra [72].

La interacción de los electrones incidentes con la superficie de la muestra produce electrones secundarios (*Secondary Electrons*, SE) y electrones retrodispersados (*Back Scattered Electrons*, BSE), entre otros. Los SE son generados por interacciones inelásticas, y dada su baja energía, sólo los electrones que emerjan dentro de unos pocos nm

de la superficie del material son detectados, por lo que éstos portan información topográfica de la muestra. Los BSE surgen por interacciones elásticas con los átomos de la muestra, y dado que átomos pesados (alto peso atómico) dispersan los electrones en mayor medida que los ligeros, éstos permiten generar imágenes que presentan contraste por peso atómico [72].



**Figura 2.12:** Representación esquemática de un SEM [5].

Se empleó el SEM FEI Modelo Nano SEM 230 perteneciente al Departamento de Caracterización de Materiales. Posee cañón de emisión de campo (*Field Emission Gun*, FEG) de tensión variable (0,2 - 30 kV), detector BSE y detectores para SE a través de la lente (*Through Lens Detector*, TLD) y convencional Everhart-Thornley (*Everhart-Thornley Detector*, ETD) o detector *Below The Lens*.

### 2.2.5. Espectroscopía Dispersiva en Energía (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS)

Cuando los electrones energéticos emitidos por los cañones de los microscopios TEM y SEM inciden en la muestra pueden excitar electrones de capa interna, eyectándolos. Electrones de capas superiores pueden ocupar el nivel energético libre y en el proceso emitir fotones del rango de los rayos X. La energía de los fotones emitidos depende de la diferencia de energía entre las dos capas y de la estructura atómica del elemento emisor. Es por ello, que los rayos X emitidos son característicos del átomo excitado, permitiendo el análisis composicional de la muestra.

El método de corrección ZAF se usa para el análisis cuantitativo. Cuando el espécimen posee un espesor mayor a 10 nm, la intensidad de los rayos X es afectada por el efecto del peso atómico (Z), la absorción (A) y la fluorescencia de rayos X (F). En el caso del SEM los tres efectos son corregidos. Por otro lado, en el caso del TEM, sólo el efecto del peso atómico, el cual es el efecto preponderante, es tenido en cuenta. Normalmente se aplica el método de Cliff-Lorimer para especímenes delgados, el cual determina buenos resultados cuantitativos con una relativa alta precisión [71]. Utilizando este método para los espectros obtenidos por TEM en muestras muy delgadas de un sistema binario A-B, la relación de concentraciones en peso  $C_A$  y  $C_B$  es igual a:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2.2)$$

$$C_A + C_B = 1 \quad (2.3)$$

Donde  $I_A$  y  $I_B$  son las intensidades de los picos de energía para los que la constante de proporcionalidad  $k_{AB}$  fue calibrada. Los valores de  $k_{AB}$  se obtienen de tablas y dependen de la energía de aceleración de los electrones y de los picos medidos (K o L) [71].

### 2.2.6. Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy, AFM)

Los microscopios de fuerza atómica se valen del empleo de una sonda mecánica o *cantilever*, que posee una punta afilada la cual escanea la superficie de la muestra. Actuadores piezoeléctricos controlan el movimiento de la sonda en las tres direcciones, mientras que un haz láser detecta la deflexión de la misma, la cual puede deberse a fuerzas de contacto mecánico, electrostáticas, magnéticas, etc.

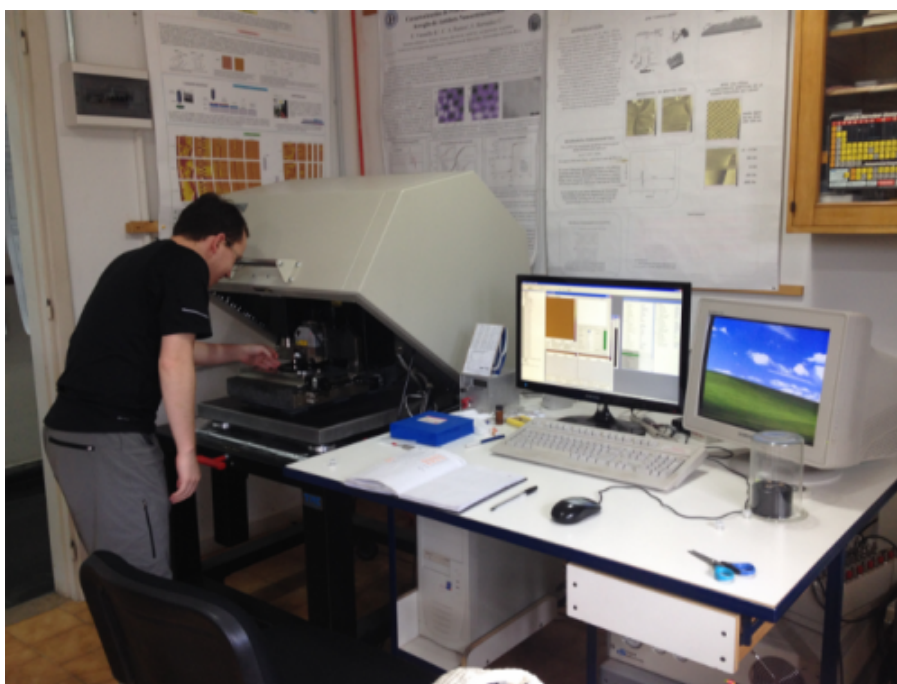
Entre los modos de formación de imagen se encuentran el modo contacto, el modo no contacto y el modo repiqueteo:

- Modo contacto: La sonda es arrastrada por la superficie de la muestra mientras se registra su deformación manteniendo siempre el contacto con la muestra.
- Modo no contacto: Se hace oscilar la sonda a su frecuencia de resonancia por encima de la muestra mientras se registran cambios en la amplitud, la frecuencia o la fase de la oscilación que son generados por interacciones del tipo Van der Waals.
- Modo repiqueteo (*tapping*): Este modo intermitente contacto-no contacto consiste en oscilar la sonda a su frecuencia de resonancia y registrar las fuerzas generadas



en los breves contactos con la superficie. Este modo permite minimizar el daño en la superficie y en la sonda.

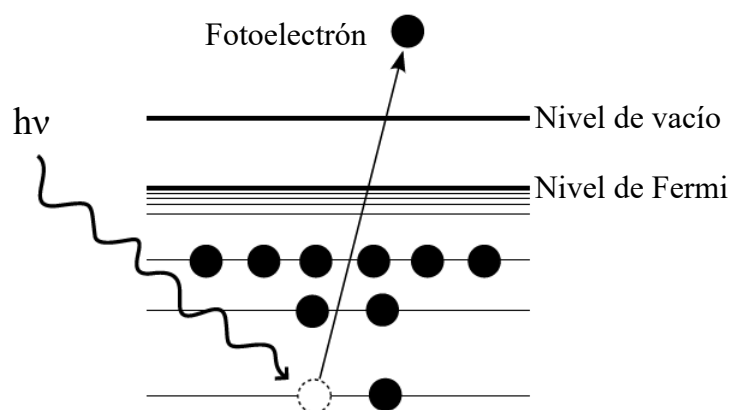
La Figura 2.13 muestra el equipo utilizado, el cual es un Brucker modelo Dimension 3100 con electrónica Nanoscope IV con resolución lateral de 20 nm, capaz de medir escalones menores al nm. Puede obtener imágenes de zonas de tamaños superiores a  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche.



**Figura 2.13:** Microscopio AFM Brucker modelo Dimension 3100.

### 2.2.7. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X es una técnica de análisis superficial que permite determinar la composición y el estado electrónico de cada elemento de la superficie. La técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, el cual se produce cuando una superficie es irradiada con fotones de energía del rango de los rayos X. Estos fotones interactúan con electrones de niveles internos de los átomos y los eyectan, produciendo fotoelectrones. La Figura 2.14 ilustra el proceso.



**Figura 2.14:** Esquema de la emisión de un fotoelectrón.

La ecuación de la conservación de energía, formulada por Einstein, relaciona la energía de los fotones incidentes  $h\nu$  con la energía de enlace del electrón  $E_{enlace}$ , la energía cinética de los fotoelectrones  $E_{cin}$  y la función de trabajo  $\phi$ :

$$h\nu = E_{enlace} + E_{cin} + \phi \quad (2.4)$$

Conociendo  $h\nu$ , el cual depende de la fuente de rayos X y midiendo  $E_{cin}$  de los fotoelectrones, se determina  $E_{enlace}$  a menos de una constante. La constante se fija por medio de alguna referencia interna.

La energía de enlace depende del átomo emisor del fotoelectrón, de su configuración electrónica y de su estado de oxidación.

Para la caracterización por XPS se usó un cañón de rayos X de doble ánodo Al/Mg, y un analizador de electrones hemisférico electrostático. Las mediciones se realizaron en condiciones de alto vacío con una presión base de  $\sim 10^{-9}$  Torr. El equipo cuenta con un cañón de Ar para limpieza por *sputtering*. Este equipo se encuentra en la División Colisiones Atómicas y Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche.



## Capítulo 3

# Recristalización de fase $\beta$ en láminas delgadas de Cu-Al-Ni crecidas sin calentamiento intencional del sustrato

### 3.1. Introducción

Experiencias previas mostraron que no existen diferencias significativas al crecer láminas delgadas de Cu-Al-Ni sin calentamiento intencional del sustrato sobre vidrio o sobre Si [37, 60]. Éstas presentan coexistencia de fase  $\beta$  desordenada y fase Hexagonal metaestable. Recocidos a 673 K involucran la descomposición de las fases metaestables a las fases de equilibrio  $\alpha$  y  $\gamma_2$ . Estas fases a temperaturas mayores a 973 K transforman a fase  $\beta$  con estructura L2<sub>1</sub> [60]. Se requieren de mayores conocimientos sobre el efecto de la temperatura de recocido sobre la microestructura y sobre la transformación martensítica. En particular, se busca determinar la temperatura a la cual cristaliza la fase L2<sub>1</sub> y el efecto de la fase  $\gamma_2$  sobre la transformación martensítica. Conocer el rango de estabilidad de la fase  $\beta$  y la temperatura a la cual se produce el ordenamiento L2<sub>1</sub> nos permitirá poder crecer láminas delgadas que presenten transformación martensítica sin requerir de recocidos, facilitando y simplificando el proceso de fabricación.

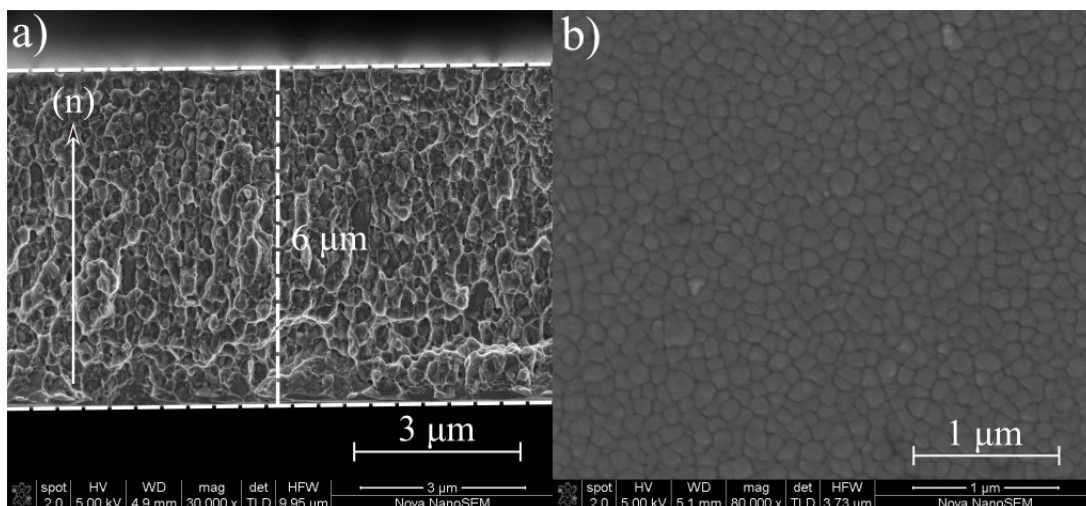
Se crecieron láminas delgadas de Cu-Al-Ni de  $\sim 6 \mu\text{m}$  de espesor sobre Si (001) sin calentamiento intencional del sustrato, en una atmósfera de 10 mTorr de Ar y a una potencia de 50 W. Se empleó el blanco A1 (ver Tabla 2.1). Éstas son despegadas del sustrato por medio de un bisturí, luego son sometidas a recocidos sucesivos en atmósfera abierta a 533 K por 30 min [533K-30m], 563 K por 30 min [563K-30m], 593 K por 15 min [593K-15m] y 623 K por 15 min [623K-15m] (los nombres de las muestras se indican entre corchetes). Posteriormente, [623K-15m] fue encapsulada en un tubo de cuarzo

dentro de una envoltura de Ta, recocida a 1123 K por 20 min [1123K-20m] y templada en agua con hielo. Estos recocidos a crecientes temperaturas y diferentes tiempos se realizaron a los fines de identificar la temperatura de recristalización, temperatura a partir de la cual es posible obtener fase  $L2_1$  y con ella, láminas delgadas que presenten transformación martensítica.

## 3.2. Microestructura

### 3.2.1. Caracterización de la superficie

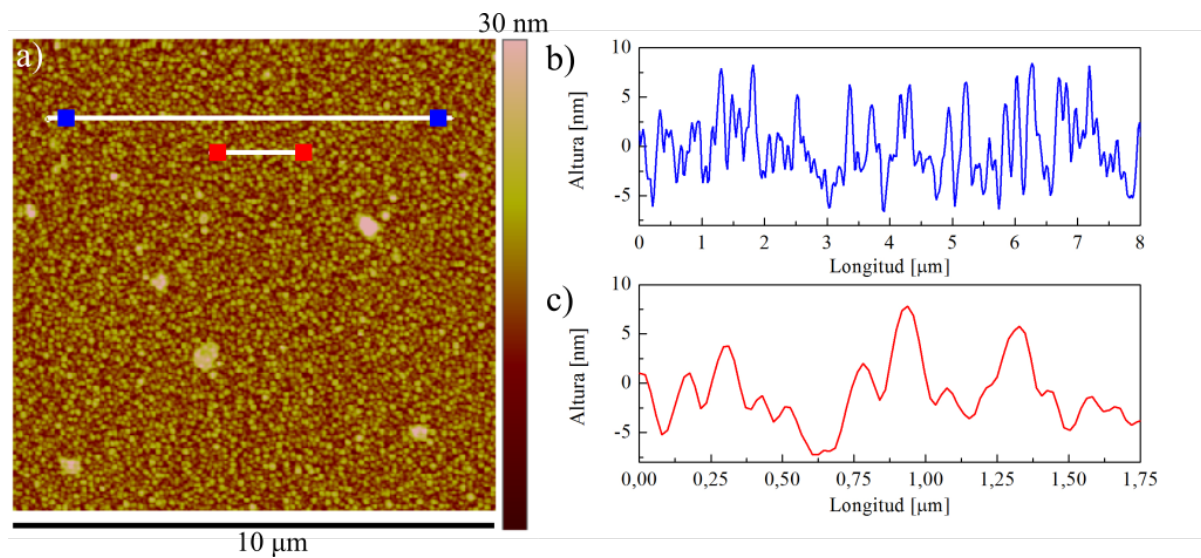
La Figura 3.1.a muestra una imagen SEM del perfil de la lámina delgada virgen, es decir, sin ningún recocido. Posee un espesor de  $\sim 6 \mu\text{m}$  y considerando que el crecimiento se realizó manteniendo encendido el plasma por 120 min, se estima una velocidad de crecimiento de 50 nm/min. En todo el perfil de la lámina delgada se observa una morfología muy irregular, sin rastros de granos columnares, los cuales se observan frecuentemente en láminas delgadas metálicas crecidas por pulverización catódica [73]. La superficie de la lámina delgada es lisa, de escasa rugosidad. En tanto, la Figura 3.1.b es una imagen SEM frontal de la lámina delgada virgen, en la cual se muestra que la superficie presenta una estructura de islas. Estas islas se observan frecuentemente en materiales crecidos por pulverización catódica, se nuclean en estadios tempranos del crecimiento de las láminas delgadas y aumentan de tamaño al incrementarse el espesor de la lámina.



**Figura 3.1:** a) Imagen SEM del perfil de la lámina delgada virgen. (n) marca la dirección de crecimiento. b) Imagen SEM frontal de la lámina delgada virgen.

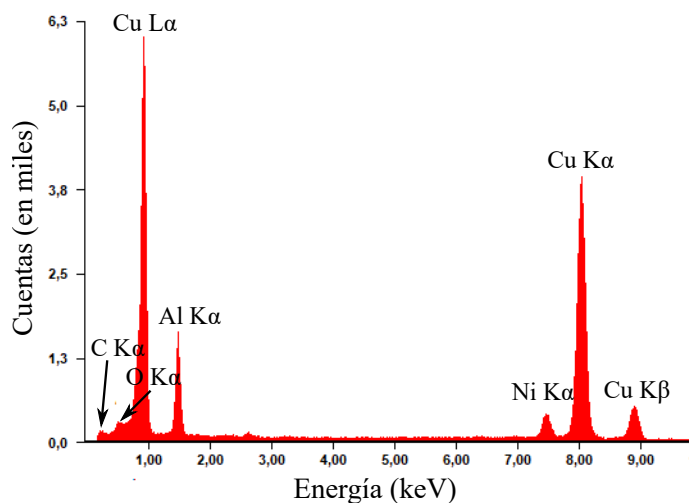
Esta morfología de islas fue estudiada por medio de AFM. La Figura 4.2.a muestra la imagen de topografía, observándose una superficie lisa y con pocas inhomogeneidades,

en concordancia con lo observado por SEM. A partir de la imagen, se obtiene un perfil de altura, Figura 4.2.b, la cual muestra como cambia la altura a largo de una amplia sección de la muestra, la Figura 4.2.c representa una sección más corta pero detallada de los cambios de altura. Se observan diferencias de altura entre el centro de las islas y sus bordes de hasta  $\sim 13$  nm, las cuales son  $\sim 40$  veces mayores al parámetro de red de la fase BCC [26].



**Figura 3.2:** a) Imagen AFM (topografía) de la lámina delgada virgen. b) Perfil de altura de a) entre las marcas azules. c) Perfil de altura de a) entre las marcas rojas.

Se determinó la composición de la lámina delgada virgen por medio de EDS en el SEM. La Figura 3.3 muestra el espectro obtenido y la Tabla 3.1 resume la composición en wt % y en at % para cada elemento. La composición se determinó promediando los resultados arrojados por tres espectros EDS tomados en distintas zonas de la lámina delgada. El espectro EDS de la Figura 3.3 muestra que la lámina delgada contiene Cu, Al y Ni, junto a una pequeña cantidad de O y de C. La presencia de O se debe a óxidos superficiales, mientras que el C proviene de contaminantes ambientales adsorbidos sobre la superficie de la muestra. Al comparar la composición medida de la lámina delgada con la composición nominal del blanco empleado (ver Tabla 2.1, blanco A1), se observa que, dentro del error experimental de la técnica, los valores son similares. Por este motivo se concluye que la pulverización catódica logra crecer láminas delgadas de composición similar a la del blanco.



**Figura 3.3:** Espectro EDS de la lámina delgada virgen.

Composición	Cu	Al	Ni
wt %	84	9	7
at %	74	19	7

**Tabla 3.1:** Composición determinada por medio de EDS de la lámina delgada virgen.

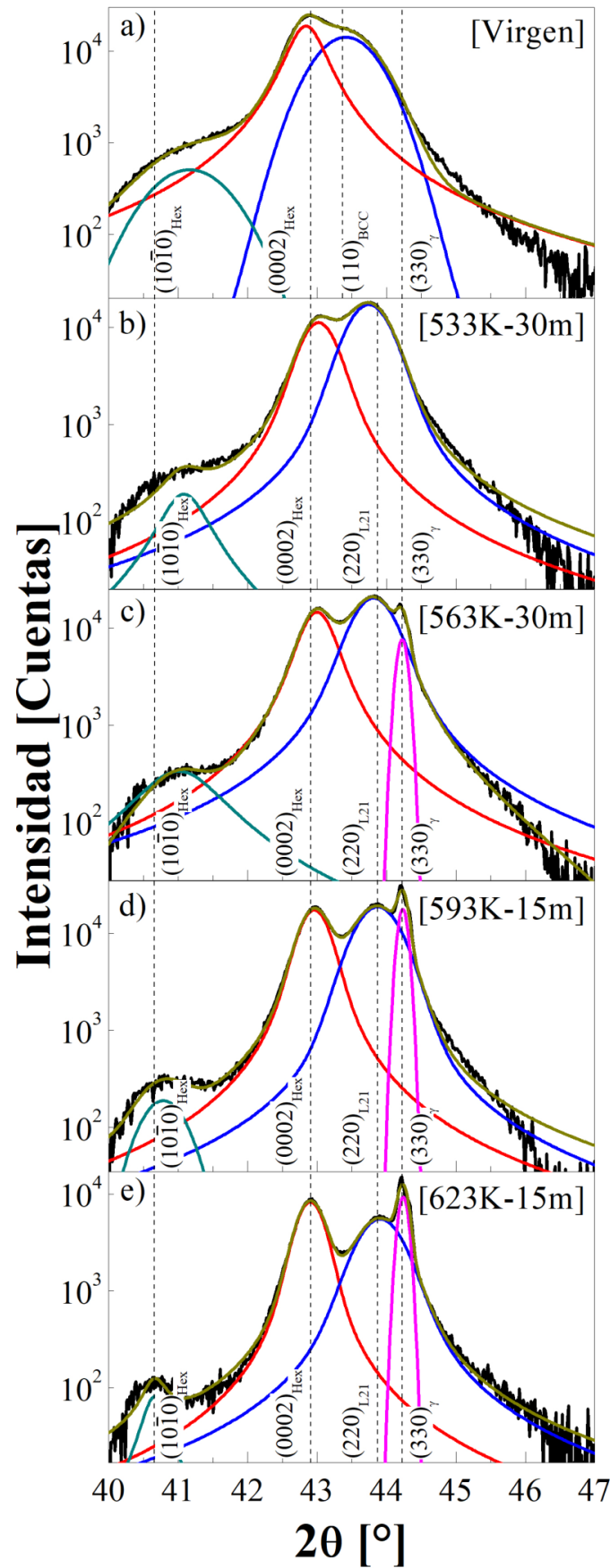
### 3.2.2. Difracción de Rayos X

La microestructura de las láminas delgadas es altamente dependiente de las condiciones empleadas en la pulverización catódica y de los tratamientos térmicos realizados. Parte de la caracterización microestructural se realizó por medio de difracción de rayos X. Con esta técnica se determinaron las fases presentes en la lámina delgada virgen y cómo evolucionan con los recocidos. También se logran hacer algunas hipótesis sobre el tamaño de grano y/o precipitados. La Figura 3.4 muestra los patrones XRD para las láminas delgadas virgen, [533K-30m], [563K-30m], [593K-15m] y [623K-15m] entre los ángulos  $2\theta = 40^\circ - 47^\circ$ . Este rango acotado de ángulos se debe a que las muestras sólo presentan picos a  $\sim 43^\circ$ , lo cual indica que la microestructura de la lámina delgada está fuertemente texturada, es decir, que en el material las orientaciones cristalinas no están distribuidas al azar sino que poseen una orientación preferencial. Estos picos, están constituidos por múltiples reflexiones de diferentes fases superpuestas y fueron deconvolucionados por medio de funciones de Voigt. Las funciones de Voigt son convoluciones de funciones gaussianas y funciones lorentzianas [74]. La lámina delgada virgen muestra coexistencia de las fases Hex y BCC. La fase Hex es una fase metaestable de estructura hexagonal compacta (*Hexagonal Close Packed*, HCP), desordenada,

de parámetros de red  $a_{Hex} = 0,26$  nm y  $c_{Hex} = 0,423$  nm [60]. Esta fase presenta textura con los planos (0002) y (10 $\bar{1}$ 0) paralelos a la superficie de la lámina, mientras que la fase BCC está texturada con los planos (110) paralelos a la superficie (Figura 3.4.a). Una microestructura similar fue previamente observada en láminas delgadas de Cu-Al-Ni de espesores 1, 1,5 y 5  $\mu$ m [60].

El diagrama de fases de la Figura 1.5 muestra que las fases estables a temperatura ambiente son las fases  $\alpha$  (Cu) y  $\gamma_2$  (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>), las cuales no se observaron en las láminas vírgenes. Estas fases poseen composición diferente a la del blanco y requieren de procesos difusivos para nuclear y crecer. El crecimiento de láminas delgadas por pulverización catódica sin calentamiento del sustrato minimiza la difusión y por otro lado, la difusión del Cu y del Al es inhibida por efecto del Ni [60]. Por lo tanto, las fases de equilibrio no se desarrollan pero sí lo hacen las fases metaestables Hex y BCC. Lovey y colaboradores estiman que la fracción de fase Hex es mayor al 60 % en láminas delgadas de Cu-Al-Ni fabricadas por métodos similares a los empleados en este Capítulo [37].

Al recocer la lámina a 533 K, [533K-30m], se observa que el pico correspondiente a (110)<sub>BCC</sub> se corre a mayores ángulos,  $\approx 0,4^\circ$ , y su intensidad aumenta. Esto se debe a que la fase BCC cristaliza a fase L2<sub>1</sub> (BCC  $\rightarrow$  L2<sub>1</sub>). El pico, que ahora se ubica en  $\approx 43,8^\circ$ , es indexado como (220)<sub>L2<sub>1</sub></sub>. Por otro lado, no se observaron cambios en la fase Hex ni la nucleación de fases nuevas. A partir de las posiciones de los picos (110)<sub>BCC</sub> y (220)<sub>L2<sub>1</sub></sub> se calcularon los parámetros de red de cada fase. El parámetro de red obtenido para la BCC es  $a_{BCC} = 0,295$  nm, mientras que el de la estructura L2<sub>1</sub>  $a_{L2_1} = 0,584$  nm. Estos valores están en concordancia con las referencias [60, 75]. La Figura 3.4.c muestra el patrón XRD de [563K-30m], en donde se observa un nuevo pico a  $2\theta = 44,2^\circ$ , el cual corresponde a la reflexión (330) de la fase  $\gamma_2$  (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>). Cuando la lámina delgada es recocida a mayores temperaturas, [593K-15m] y [623K-15m], la intensidad del pico correspondiente a la reflexión (330) <sub>$\gamma_2$</sub>  aumenta (Figuras 3.4.d y 3.4.e), indicando, posiblemente, cambios en la microestructura asociada a la fase  $\gamma_2$ , tales como nucleación de nuevos precipitados y crecimiento de los mismos. Las láminas delgadas recocidas a 623 K por tiempos mayores a 15 min o a temperaturas más elevadas son extremadamente frágiles, debido a los precipitados de fase  $\gamma_2$ , lo que imposibilita su manipulación. Incluso a 623 K, las reflexiones correspondientes a la fase Hex ((0002) y (10 $\bar{1}$ 0)) permanecen invariantes.



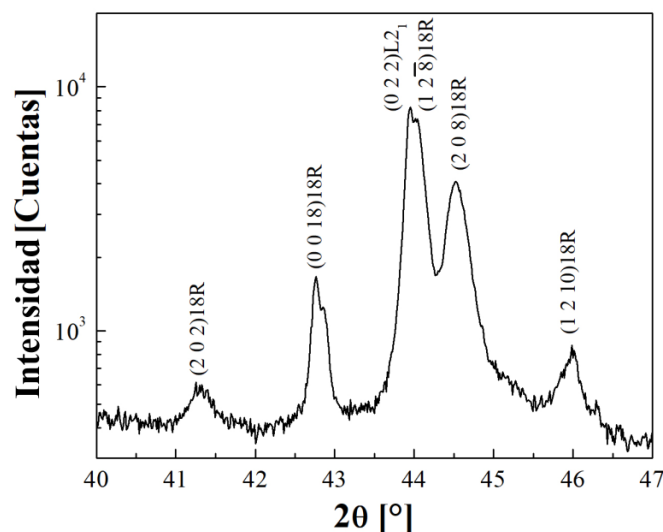
**Figura 3.4:** Patrones XRD a temperatura ambiente para las láminas delgadas a) virgen, b) [533K-30m], c) [563K-30m], d) [593K-15m] y e) [623K-15m]. Los picos fueron indexados considerando estructuras BCC,  $\gamma_2$ , hexagonal desordenada (Hex) y fase  $\beta$  con estructura  $L_{21}$ .

Los anchos de pico a media altura (FWHM) correspondientes a las diferentes fases presentes en las láminas delgadas presentan amplias diferencias. Para [623K-15m] el ancho de pico de  $(0002)_{Hex} \sim 0,5^\circ$  (0,009 rad), para  $(220)_{L2_1} \sim 0,8^\circ$  (0,014 rad) y para  $(330)_{\gamma_2} \sim 0,2^\circ$  (0,003 rad). Tales diferencias en los anchos de pico pueden atribuirse a que las fases que constituyen las láminas delgadas poseen diferentes tamaños de grano. La ecuación de Scherrer establece que el ancho de pico,  $B$  (medido en radianes), es inversamente proporcional al tamaño de las cristalitas,  $t$ :

$$B = \frac{0,9 \lambda}{t \cos \theta_{hkl}} \quad (3.1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X empleados (Línea Cu  $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) y  $\theta_{hkl}$  es el ángulo de Bragg. Expresado de una forma más simple,  $t \propto 1/B$  [74]. Por medio de esta expresión se concluye que los precipitados de fase  $\gamma_2$  poseen un tamaño promedio mayor que las cristalitas de las fases  $L2_1$  y Hex.

El procedimiento usual para obtener láminas delgadas de aleaciones de base Cu que presenten transformación martensítica consiste en recocer a temperaturas mayores a 1073 K y enfriar rápidamente (temple) [37]. Este tratamiento térmico además, posibilita recuperar la fase  $L2_1$  y la redisolución de las fases  $\gamma_2$  y Hex. El recocido de [623K-15m] a 1123 K por 20 min y posterior temple en agua [1123K-20m] posibilita obtener fase austenítica o martensítica, según la  $M_S$ . El estudio de la microestructura y la transformación martensítica de [1123K-20m] permite determinar la fase martensita presente y su  $M_S$ , y determinar si coincide con la fase martensita y la  $M_S$  nominal del blanco. La Figura 3.5 muestra el patrón XRD de [1123K-20m]. En esta lámina delgada coexisten fase austenita  $L2_1$  y fase martensita 18R a temperatura ambiente. La fase martensítica 18R es la esperada dada la composición del blanco (ver Figura 2.3). Por otro lado, no se encuentran reflexiones asociadas a fase  $\gamma_2$  y fase Hex, indicando que la lámina delgada está constituida mayoritariamente por fase austenita y martensita.



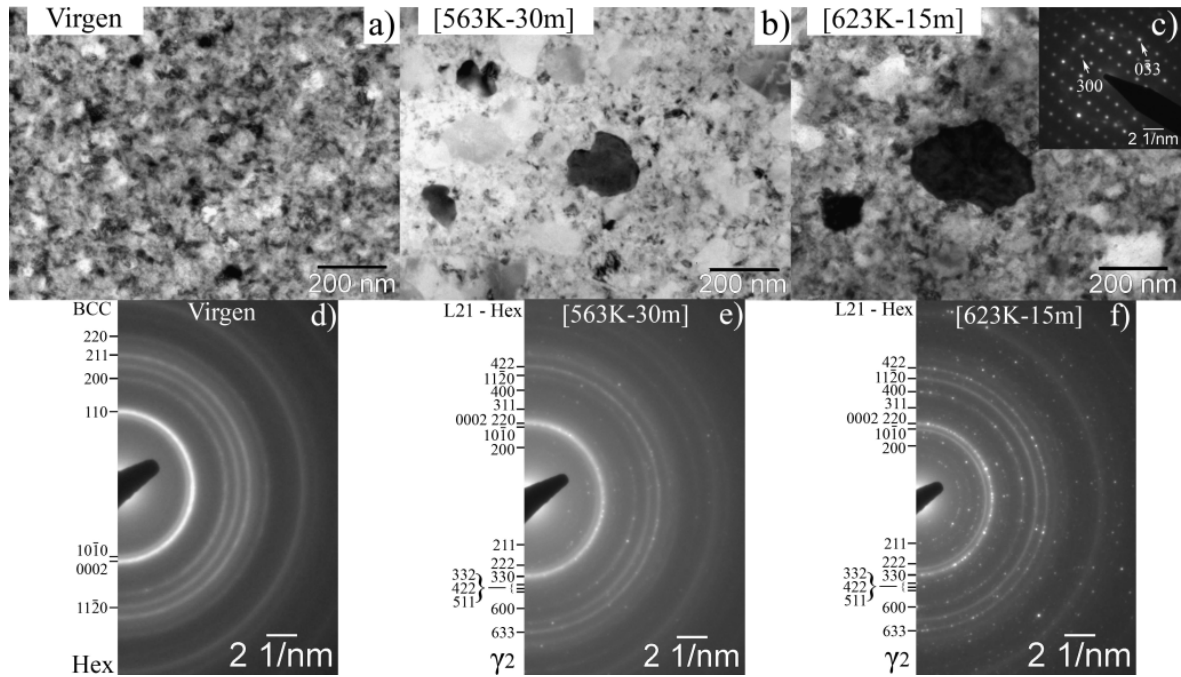
**Figura 3.5:** Patrón XRD a temperatura ambiente de [1123K-20m].

### 3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

Los recocidos realizados producen cambios en la microestructura. Por medio de patrones XRD se observó que la lámina virgen está constituida por fase BCC y Hex. Recocidos a 533 K producen que la fase BCC se ordene a segundos vecinos. Se encontró fase  $\gamma_2$  en [563K-30m], la intensidad de su correspondiente pico aumenta con la temperatura. Por otro lado, se determinó que los precipitados de  $\gamma_2$  poseen tamaño promedio mayor a las fases  $L2_1$  y Hex. Por último, se observó fase martensita 18R en [1123K-20m]. Empleando microscopía TEM se corroboraron las observaciones realizadas por medio de XRD, se estudiaron las fases presentes, los tamaños de grano y de precipitados y la estructura de la fase martensita. Las Figuras 3.6.a, 3.6.b y 3.6.c muestran imágenes TEM en campo claro correspondientes a las láminas delgadas virgen, [563K-30m] y [623K-15m], respectivamente.

La lámina delgada virgen posee una compleja microestructura (Figura 3.6.a) que consiste en granos de bordes difusos con tamaño de grano de mediana  $\tilde{d} = 30$  nm. La Figura 3.7.a muestra el histograma de tamaño de grano de esta muestra y la distribución de tamaños ajustada por medio de una función log-normal. La difracción de anillos correspondiente (Figura 3.6.d) presenta reflexiones indexadas considerando las fases BCC y Hex. Por otro lado, [563K-30m] y [623K-15m] poseen granos de mayor tamaño,  $\sim 100 - 200$  nm, embebidos en la matriz de granos chicos ( $\sim 30$  nm). El inserto de la Figura 3.6.c muestra una difracción de electrones de uno de estos granos grandes, el cual pertenece a la fase  $\gamma_2$ , en particular, al eje de zona [011]. Las difracciones de anillos de [563K-30m] y [623K-15m] fueron indexadas considerando las fases  $L2_1$ , Hex y  $\gamma_2$ . Los anillos correspondientes a las fases  $L2_1$  y Hex son uniformes, por el contrario, los anillos originados a partir de fase  $\gamma_2$  sólo muestran algunas reflexiones, mostrándose como una

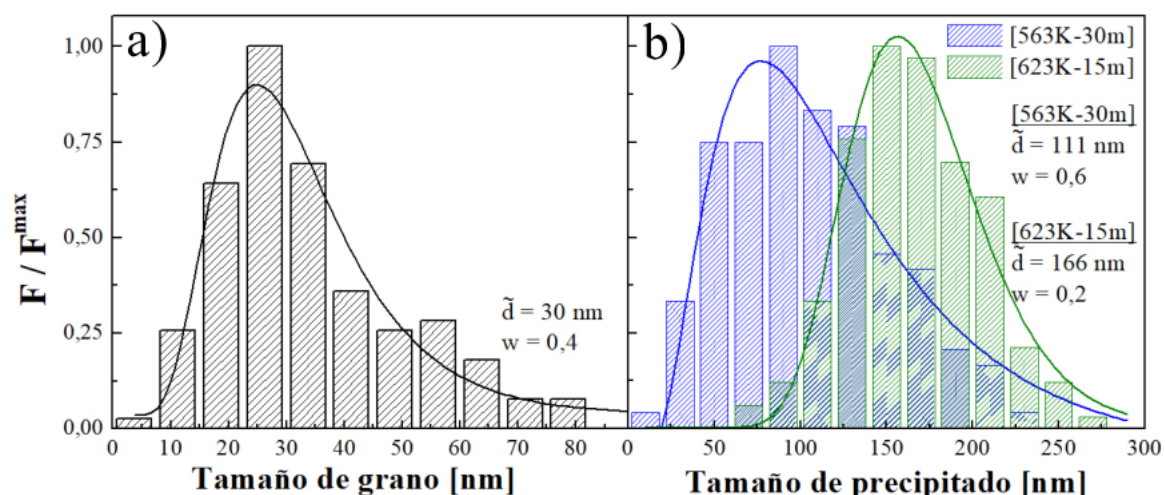




**Figura 3.6:** a-c) Imágenes TEM en campo claro de láminas delgadas virgen, [563K-30m] y [623K-15m], respectivamente. Inserto en c) corresponde al eje de zona [011] de la fase  $\gamma_2$ . d-f) Patrones de difracción de anillos correspondientes a las láminas delgadas virgen, [563K-30m] y [623K-15m], respectivamente.

serie de puntos sin constituir anillos definidos. Esta diferencia se debe que al utilizar una determinada apertura de selección de área para hacer difracción sobre una zona, se selecciona un gran número de granos de fase  $L2_1$  y Hex que difractan y contribuyen al patrón de difracción por su reducido tamaño. Por el contrario, pocos precipitados de fase  $\gamma_2$  son seleccionados por su mayor tamaño por lo que no constituyen anillos de difracción completos. La Figura 3.7.b muestra que el tamaño de los precipitados de fase  $\gamma_2$  aumentan de tamaño con los recocidos, los precipitados en [563K-30m] poseen una mediana  $\tilde{d} \sim 111$  nm y crecen hasta llegar a una mediana  $\tilde{d} \sim 166$  nm en [623K-15m]. En resumen, no se observaron precipitados de fase  $\gamma_2$  en las láminas delgadas recocidas a 533 K por 30 minutos pero sí en las recocidas a 563 K por 30 minutos, indicando que esta fase nuclea y crece en el rango de temperaturas 533 - 563 K. Análisis por medio de difracción de neutrones de muestras masivas de Cu-Al-Ni recocidas a crecientes temperaturas revelaron que la fase  $\gamma_2$  nuclea en torno a 573 K, temperatura similar al rango 533 K - 563 K. Tratamientos térmicos a mayores temperaturas logran que los precipitados de  $\gamma_2$  crezcan, y en consecuencia, la fracción de masa asociada a esta fase aumente rápidamente [22]. Tal aumento de la fracción de fase  $\gamma_2$  está en concordancia con el aumento de tamaño de los precipitados observados por TEM con la temperatura de recocido.

Al comparar los tamaños de isla determinados por SEM con el tamaño de grano observado por TEM, se encuentra que el tamaño de las islas,  $\sim 100$  nm, (Figura 3.1.b) es

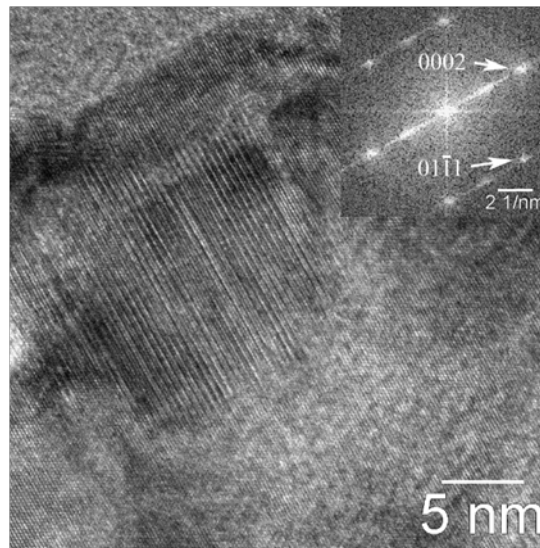


**Figura 3.7:** a) Histograma de tamaño de grano, su ajuste empleando una función log-normal, de la lámina delgada virgen. b) Histograma de tamaño de precipitados  $\gamma_2$ , su ajuste empleando una función log-normal, para [563K-30m] y [623K-15m].

notablemente mayor al tamaño de grano,  $\sim 30 \text{ nm}$ . Vishnoi y colaboradores encontraron similares diferencias en láminas delgadas de Ni-Mn-Sn crecidas por pulverización catódica al comparar las mediciones de tamaño de grano por SEM y las mediciones de tamaño de cristalita por XRD (Ecuación de Scherrer, Ecuación 3.1). Estas diferencias se deben a que la observación por SEM muestra islas, las cuales son aglomerados de partículas, por lo que no representan granos, mientras que las mediciones de XRD determinan un tamaño promedio de cristalitas [76]. Esto quiere decir que no es posible determinar tamaño de granos por medio de técnicas de análisis superficial en aleaciones de Cu-Al-Ni, como sí es posible hacer por medio de TEM.

Se observó por medio de XRD que la fase metaestable Hex permanece invariante incluso frente a recocidos a 623 K (Figura 3.4). Además, por medio de difracción de anillos, se concluyó que esta fase constituye la matriz de granos de  $\sim 30 \text{ nm}$  junto a la fase BCC (en láminas delgadas vírgenes) o a la fase  $L2_1$  (en láminas recocidas). La Figura 3.8 muestra una imagen TEM de alta resolución correspondiente a [593K-30m]. Se observa un grano de  $\sim 15 \text{ nm}$  con una modulación característica que consiste en líneas brillantes y líneas oscuras intercaladas, que puede ser asociada a la fase Hex. El inserto de la Figura 3.8 muestra la transformada de Fourier, la cual puede indexarse considerando el eje de zona  $[2\bar{1}10]$  de la fase Hex, que corrobora la modulación observada. Esta observación confirma el reducido tamaño de la fase Hex.

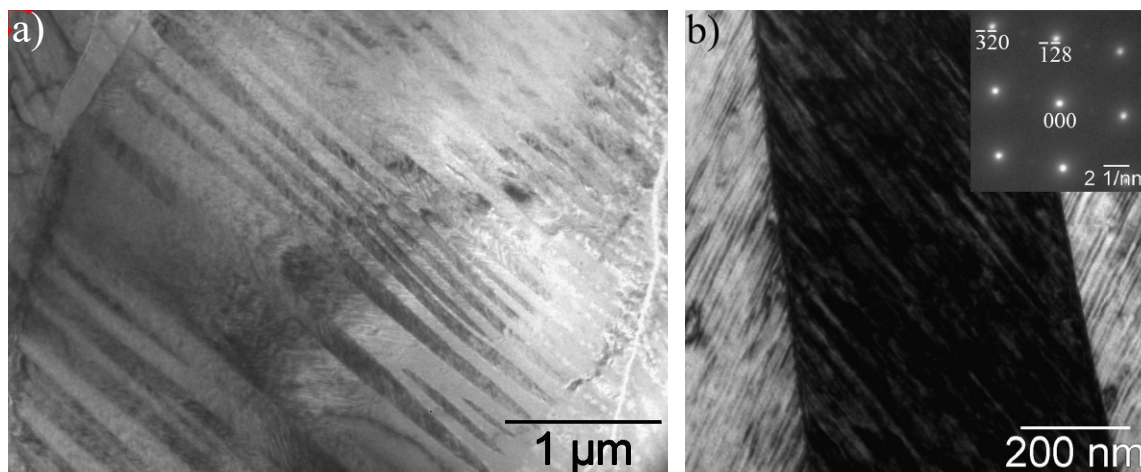
El recocido a 1123 K y posterior temple ([1123K-20m]) permitió obtener láminas delgadas que presentan a temperatura ambiente coexistencia de fase martensítica y fase austenítica. Por medio de XRD la fase martensita fue indexada como fase 18R (Figura 3.5). Por medio de TEM se estudió la microestructura de esta lámina, la cual presenta notables diferencias con las láminas recocidas a temperaturas entre 533 K y 623 K. La



**Figura 3.8:** Imagen TEM de alta resolución de [593K-30m] de un grano nanométrico de fase Hex. El inserto muestra la transformada de Fourier del grano, indexada según el eje de zona  $[2\bar{1}10]$ .

Figura 3.9.a es una imagen TEM en condición de campo claro de [1123K-20m], que muestra un grano de  $\sim 4 \mu\text{m}$ , el cual es dos órdenes de magnitud mayor al tamaño de grano que presentan las láminas delgadas recocidas hasta 623 K. Lovey y colaboradores observaron un comportamiento similar en láminas delgadas de Cu-Al-Ni, en las cuales el tamaño de grano aumenta con recocidos a 1023 K [37]. El mencionado grano posee múltiples placas de martensita, cuyos anchos varían entre 200 nm y 600 nm. La Figura 3.9.b muestra en mayor detalle una de estas placas, la cual posee numerosas fallas de apilamiento. El inserto de la Figura 3.9.b, muestra el correspondiente patrón de difracción de la placa de martensita, el cual es indexado según el eje de zona  $[4\bar{6}1]$  de la fase martensita 18R.

Las observaciones realizadas por TEM son consistentes con la información extraída por medio de XRD. Comparando el ancho de pico de las reflexiones pertenecientes a las diferentes fases se concluyó que los precipitados  $\gamma_2$  debían poseer mayor tamaño que los granos de fase  $L2_1$  y Hex, lo cual se cumple, dado que los precipitados  $\gamma_2$  poseen tamaños superiores a los 100 nm mientras que la matriz posee granos de tamaño  $\sim 30$  nm. Además, el aumento de la intensidad del pico correspondiente a la reflexión  $(330)_{\gamma_2}$  (Figuras 3.4.c, 3.4.d y 3.4.e) se corresponde con el aumento de tamaño de los precipitados de fase  $\gamma_2$ . La fase martensítica se identifica como fase 18R tanto por XRD como por TEM.

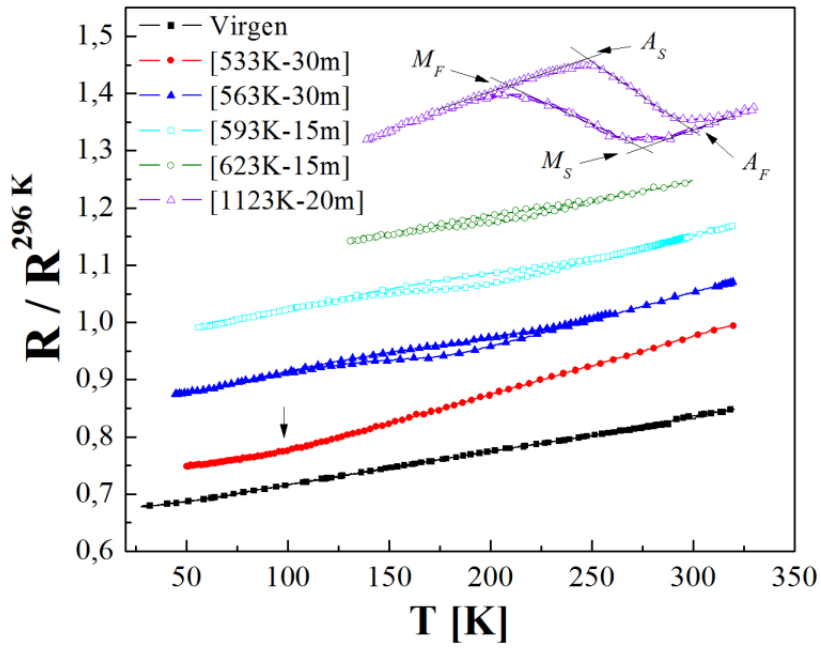


**Figura 3.9:** Imágenes TEM en condición de campo claro de [1123K-20K] a) Grano micrométrico con numerosas placas de martensita. b) Detalle de una placa de martensita y correspondiente patrón de difracción indexado según el eje de zona  $[4\bar{6}1]$  de la fase martensita 18R.

### 3.3. Transformación martensítica

Láminas delgadas de Cu-Al-Ni crecidas sin calentamiento intencional del sustrato exhiben coexistencia de fase BCC y Hex metaestable en una microestructura de tamaño de grano  $\sim 30$  nm. Recocidos a 533 K permiten que la fase BCC recrystalice obteniendo fase  $L_{21}$ , la cual posee la capacidad de transformar martensíticamente. Sin embargo, se ha observado en diversas aleaciones que reducir el tamaño de grano a unas pocas decenas de nm logra estabilizar la fase austenita a un punto tal que no es posible nuclear térmicamente fase martensita [3]. Por ejemplo, aleaciones de Ni-Ti con tamaño de grano menor a 50 nm poseen la transformación martensítica completamente suprimida [77]. Se requiere verificar si las láminas delgadas que presentan fase  $L_{21}$  exhiben transformación martensítica aún a pesar del reducido tamaño de grano. Además, es importante determinar el efecto de los recocidos, y a su vez el efecto de los precipitados de fase  $\gamma_2$  sobre el cambio de fase. Para ello, la transformación martensítica es evaluada por medio de mediciones de resistencia eléctrica ( $R$ ) en función de la temperatura ( $T$ ). La Figura 4.14 muestra estas mediciones para las láminas delgadas virgen y recocidas, en tanto que la Tabla 3.2 resume las temperaturas características junto a la histéresis ( $\Delta h = A_F - M_S$ )

La lámina delgada virgen presenta un comportamiento lineal sin evidencia de transformación martensítica es decir, presenta la típica disminución lineal de la resistencia eléctrica con la temperatura. [533K-30m] posee un pequeño cambio de pendiente, indicado con un flecha en la Figura 4.14. Esto puede ser asociado a una reducida transformación martensítica, sin embargo no se observa histéresis al enfriar y calentar la muestra. Lo cual sugiere que la transformación martensítica está fuertemente restringi-



**Figura 3.10:** Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para las láminas delgadas virgen, [533K-30m], [563K-30m], [593K-15m], [623K-15m] y [1123K-20m]. Los gráficos fueron desplazados verticalmente para una presentación más clara.

Lámina delgada	$M_S$ [K]	$M_F$ [K]	$A_S$ [K]	$A_F$ [K]	$A_F - M_S$ [K]
[563K-30m]	$183 \pm 5$	$112 \pm 6$	$134 \pm 9$	$241 \pm 5$	$58 \pm 10$
[593K-15m]	$198 \pm 7$	$138 \pm 7$	$174 \pm 9$	$254 \pm 6$	$54 \pm 10$
[623K-15m]	$212 \pm 3$	$156 \pm 4$	$199 \pm 6$	$267 \pm 6$	$55 \pm 9$
[1123K-20m]	$275 \pm 2$	$209 \pm 1$	$247 \pm 2$	$299 \pm 2$	$24 \pm 4$

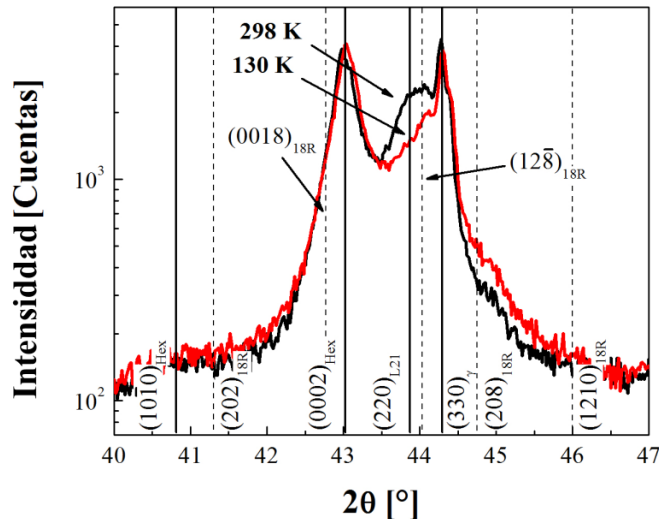
**Tabla 3.2:** Temperaturas características para las láminas delgadas recocidas.

da por tensiones acumuladas entre los bordes de grano o bloqueada por interfases entre la fase austenita y la fase Hex. Las láminas [563K-30m], [593K-15m] y [623K-15m] presentan transformación martensítica. Estas tres láminas delgadas muestran histéresis y extensos rangos de transformación y retransformación ( $M_S - M_F$  y  $A_F - A_S$ ), mientras que la  $M_S$  aumenta sistemáticamente con la temperatura del recocido (Tabla 3.2). Este incremento sistemático en la  $M_S$  se debe a dos factores: cambios composicionales en la matriz producido por la precipitación gradual de fase  $\gamma_2$  [30], y por cambios en el orden de  $L2_1$  producidos por un incremento en la difusión [78]. La lámina [1123K-20m] posee una  $M_S = 275$  K, la cual es mayor que las láminas delgadas recocidas a temperaturas menores. El cambio de  $M_S$  ( $\Delta M_S$ ) de las láminas [593K-15m] y [623K-15m] respecto de [563K-30m] es de 15 K y 29 K, respectivamente. Suponiendo que  $\Delta M_S$  tiene su origen sólo por cambios composicionales producto de la nucleación y crecimiento de fase  $\gamma_2$ , se estimó el cambio en la fracción en peso de fase  $\gamma_2$  empleando la ecuación 1.7. Se halló



que  $\Delta M_S$  de 15 K y 29 K producirían aumentos en la fracción en peso de fase  $\gamma_2$  de  $\sim 6\%$  y  $\sim 11\%$ , respectivamente. Por TEM se observó que la mediana del tamaño de los precipitados  $\gamma_2$  en [623K-15m] es  $\sim 50\%$  mayor que la de [563K-30m] (Ver Figura 3.7.b), lo que excede el aumento de la fracción de fase  $\gamma_2$  estimada a partir de  $\Delta M_S$ . Ésto indica que además de la composición, existen otros factores que afectan la  $M_S$ , tales como efectos de orden, gradientes de composición y tamaños de grano.

Al comparar las láminas delgadas recocidas a bajas temperaturas con [1123K-20m] se observa que las primeras poseen un salto muy pequeño en la resistividad (entre  $M_S$  y  $M_F$ ) junto a un intervalo de temperaturas de transformación y de retransformación muy extenso y una histéresis asimétrica. Estas observaciones sugieren que la transformación martensítica está parcialmente bloqueada, lo cual puede deberse a la presencia de fases secundarias, tales como la fase Hex y los precipitados de fase  $\gamma_2$ , las cuales obstaculizan el movimiento del plano de hábito, o por una transformación  $L2_1 \rightarrow 18R$  incompleta. A los fines de determinar si las láminas delgadas recocidas a bajas temperaturas transforman de forma completa o bien presentan algún tipo de restricción, se obtuvieron patrones XRD de [593K-15m] a 130 K, temperatura que se encuentra por debajo de la  $M_F$  y se compara con la medición realizada a temperatura ambiente. La Figura 3.11 muestra esta comparativa.



**Figura 3.11:** Patrón XRD a temperatura ambiente (298 K) y a 130 K de la lámina delgada [593K-15m]. Se indican las reflexiones de las fases Hex,  $\gamma_2$ ,  $L2_1$  y 18R.

Se observa que al disminuir la temperatura desde 298 K a 130 K la reflexión  $(220)_{L2_1}$  reduce su intensidad mientras que las reflexiones  $(128)_{18R}$  y  $(208)_{18R}$  emergen en el patrón, lo que indica que una fracción de la lámina delgada transforma a fase martensítica 18R. Sin embargo, aún se detecta fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$ , a pesar de estar por debajo de la  $M_F$ , lo que corrobora que la transformación martensítica es incompleta.

La transformación martensítica inducida por temperatura en estas láminas delgadas es fuertemente afectada por la microestructura, en particular, por el reducido tamaño de grano y los precipitados de fases  $\gamma_2$ . Es usual observar transformaciones martensíticas con amplios rangos de temperaturas de transformación y retransformación (en comparación con muestras masivas) en láminas delgadas de espesores reducidos [55] y en muestras masivas en donde los precipitados de escala nanométrica inducen fuerzas restitutivas en los dominios de martensita [15]. A los fines de evaluar los efectos de la dimensionalidad y de la presencia de otras fases sobre la transformación martensítica, resulta de utilidad determinar las barreras energéticas involucradas en el cambio de fase y compararlas con otros sistemas.

Para calcular el valor de la barrera energética para la transformación martensítica ( $E^{mm}$ ) se emplea la ecuación 1.12, para ello se requiere de estimar el sobreenfriamiento  $\Delta T$  necesario para inducir la transformación martensítica.  $\Delta T$  se calcula como la diferencia entre  $T_0$  y la  $M_S$ , esto se muestra gráficamente en la Figura 1.4. Se tomó como referencia el valor de  $T_0$  de la lámina delgada [1123K-20m] el cual es de  $\approx 285$  K. Se estimó  $\Delta T$  al comparar los valores de  $M_S$  de las láminas recocidas a bajas temperaturas (563 K - 623 K) con  $T_0$ . De esta forma, se determinaron valores de  $\Delta T \approx 80$  K. Este sobreenfriamiento se corresponde con  $E^{mm} \approx 1,6 \times 10^7$  J m<sup>-3</sup> [49]. El cual es un orden de magnitud mayor al obtenido en láminas delgadas de Cu-Zn-Al de 6  $\mu$ m de espesor y granos micrométricos y sin fases distintas de  $\beta$  con ordenamiento L2<sub>1</sub> ( $\approx 2 \times 10^6$  J m<sup>-3</sup>) [61]. Es importante tener en cuenta que el valor de  $\Delta S$  depende de la concentración electrónica (e/a) del material. La concentración electrónica mide el número de electrones de conducción por átomo y es función de la composición atómica del material [25]. El cambio de entropía para Cu-Al-Ni (e/a = 1,51) es de  $\Delta S_{Cu-Al-Ni} = 1,51$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> mientras que para el Cu-Zn-Al (e/a = 1,48) es de  $\Delta S_{Cu-Zn-Al} = 1,46$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> [60]. Por lo tanto, elevados sobreenfriamientos, y por ende, altas barreras energéticas, se deben al efecto conjunto de tamaños de grano muy reducidos y la presencia de fases  $\gamma_2$  y Hex, los cuales suponen barreras para la transformación martensítica. Se espera que láminas delgadas de tamaños de grano mayores y que no presenten fases diferentes a fase  $\beta$  con estructura L2<sub>1</sub> posean menores histéresis y rangos de transformación y retransformación más acotados.

La ecuación 1.9 establece que el ancho de placa de fase martensita,  $h_{placa}$ , disminuye al disminuir el tamaño de grano, llegando al extremo de que es posible nuclear sólo un dominio de placas paralelas en granos menores a los 10  $\mu$ m. Como se observó en la Figura 3.9,  $h_{placa}$  para placas de martensita 18R es mucho mayor que 30 nm, lo que sugiere que la transformación martensítica L2<sub>1</sub>  $\rightarrow$  18R en láminas delgadas de grano nanométrico involucra una sola placa por grano. Waitz y colaboradores encontraron que aleaciones de Ni-Ti con tamaño de grano  $\sim 50$  nm presentan una sola placa de martensita [3]. Debido a esto, presentan una distribución diferente de las tensio-

nes surgidas por la transformación martensítica que en granos de mayor tamaño, los cuales presentan dos o más placas de martensita [3]. La mayor parte de la energía es acumulada en interfases austenita - martensita, martensita - martensita y martensita - precipitados. El término  $E_{elas}$  definido en las ecuaciones 1.1, 1.2 y 1.8 actúa como barrera para la transformación pero es una fuerza impulsora para la retransformación por lo que debería disminuir la histéresis al actuar sobre la retransformación.

### 3.4. Resumen

Las láminas delgadas de Cu-Al-Ni crecidas sin calentamiento intencional del sustrato sobre Si (001) poseen coexistencia de fase BCC y fase Hex metaestables, con un tamaño de grano de  $\sim 30$  nm. La fase BCC recristaliza en fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$  a 533 K, y a partir de 563 K precipita fase  $\gamma_2$ . Los precipitados de esta fase aumentan en tamaño con la temperatura de recocido. Recocidos a temperaturas superiores a 623 K producen láminas delgadas frágiles e imposibles de manipular. La fase Hex permanece estable y sin variaciones incluso a 623 K.

Los recocidos entre 563 K y 623 K producen láminas delgadas de 30 nm de tamaño de grano que presentan transformación martensítica. No existen reportes de aleaciones de Cu-Al-Ni con tamaño de grano menor a 30 nm que presenten transformación martensítica. Las temperaturas de transformación de estas láminas se encuentran por debajo de muestras masivas de la misma composición y poseen extensos rangos de temperaturas de transformación y retransformación. Esto se debe a tensiones acumuladas en los bordes de grano, gradientes químicos causados por la precipitación de fase  $\gamma_2$  y a la coexistencia de fases  $\beta$  con estructura  $L2_1$ , Hex y  $\gamma_2$ .

La determinación de la temperatura de recristalización de la fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$  abre la puerta a la posibilidad de obtener esta fase directamente creciendo a  $T_S$  en torno a 533 K.



## Capítulo 4

# Efecto de la temperatura del sustrato y del espesor en la transformación martensítica

### 4.1. Introducción

Uno de los requerimientos para la fabricación de dispositivos MEMS basados en láminas delgadas de aleaciones con memoria de forma es la obtención de láminas libres o parcialmente soportadas sobre el sustrato. En el Capítulo 3 se obtuvieron láminas delgadas crecidas sin calentamiento intencional del sustrato. Se observó que la fase BCC obtenida de forma metaestable a temperatura ambiente recrystaliza a fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$  a temperaturas menores a 573 K. Este resultado sugiere que láminas delgadas crecidas en este rango de temperaturas podrían presentar fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$  sin requerir de recocidos posteriores. Lo cual podría simplificar el proceso de fabricación, evitando el procedimiento usual para la obtención de fase austenita (recocidos a temperaturas superiores a 1073 K y temple) [37, 79].

Variando la  $T_S$  es posible modificar la microestructura y las fases de las láminas delgadas [80]. En este capítulo se presentan resultados de láminas delgadas crecidas calentando el sustrato a temperaturas cercanas y superiores a la temperatura de recrystalización de la fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$ . Además, si se emplean sustratos monocristalinos y se los calientan a temperaturas suficientemente altas se puede obtener crecimiento epitaxial, siempre y cuando exista compatibilidad cristalográfica entre el material constituyente de la lámina y el sustrato [43]. La epitaxialidad es una condición favorable, puesto que la presencia de una orientación preferencial y bordes de grano de bajo ángulo involucran un mejor comportamiento en ciclos pseudoelásticos respecto a un material policristalino [5, 81]. En base a los resultados obtenidos en el Capítulo 3, se crecieron láminas delgadas de Cu-Al-Ni a  $T_S$  intermedias entre 503 K y 623 K. Este

rango de temperatura permite abarcar la temperatura de recristalización de la fase  $L2_1$  y evita las temperaturas en el que la aleación exhibe elevada fragilidad.

Para obtener láminas delgadas crecidas a temperaturas de sustrato intermedias, se requiere de crecer entre éstas y el sustrato una lámina de sacrificio, la cual es removida selectivamente por medio de ataques químicos. Éstas no deben presentar interdifusión con el material que constituye las láminas delgadas y, en el caso de buscar la epitaxialidad, deben transferir la orientación cristalina del sustrato [43]. Láminas de sacrificio de Cr resultaron ser adecuadas para obtener láminas delgadas epitaxiales de Ni-Mn-Ga libres del sustrato [43, 82]. La disolución del Cr se logra mediante la inmersión en una solución (*etching*) de nitrato cérico de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  y ácido acético  $\text{CH}_3\text{COOH}$  por unos pocos segundos. Pruebas preliminares usando una lámina de sacrificio de Cr de 150 nm de espesor resultaron infructuosas debido a que el *etching* ataca al Cu-Al-Ni, fragilizando e incluso disolviendo completamente esta aleación. Como alternativa se empleó Fe, dado que éste presenta buena adherencia y crecimiento epitaxial sobre un buen número de sustratos [83, 84]. El Fe es luego disuelto anódicamente mediante la aplicación de un potencial eléctrico en un electrolito.

Se ha logrado crecer con éxito láminas delgadas epitaxiales de aleaciones que presentan transformación martensítica a temperaturas elevadas de sustrato ( $\sim 423 \text{ K} - 923 \text{ K}$ ) tales como Ni-Mn-Ga y Ni-Ti sobre sustratos de MgO (FCC,  $a = 4,217 \text{ \AA}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Hex,  $a = 4,761 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,994 \text{ \AA}$ ) y Si (FCC,  $a = 5,430 \text{ \AA}$ ), entre otros sustratos [38, 85–87]. En base a tales experiencias, se crecieron láminas delgadas de Cu-Al-Ni sobre sustratos de MgO (001),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) y Si (001), empleando láminas de sacrificio de Fe. Por medio de estos sustratos monocristalinos y empleando  $T_S$  intermedias se buscó obtener láminas delgadas epitaxiales.

Dado que se procederá a estudiar láminas delgadas libres del sustrato, se requiere que éstas posean un espesor tal que permita manipularlas sin que se rompan. En base a experiencias previas, en las cuales láminas delgadas de espesor de entre  $1 - 3 \mu\text{m}$  pudieron ser trabajadas sin inconvenientes [37, 60, 61], se decidió crecer láminas delgadas de Cu-Al-Ni de espesores  $\sim 2,5 \mu\text{m}$ . Sin embargo, el alto grado de minaturización requerido para desarrollar dispositivos MEMS basados en aleaciones con memoria de forma requiere de conocer el efecto del espesor sobre la transformación martensítica [88]. Se observó que en Ni-Ti la  $M_S$  disminuye al reducir el espesor por debajo de  $1 \mu\text{m}$  [88, 89], mientras que el rango de transformación aumenta al disminuir el espesor de las láminas delgadas [90]. La transformación martensítica en Ni-Ti es suprimida por completo a espesores menores a  $50 \text{ nm}$  [91], de forma idéntica a la observada en nanocristales de Ni-Ti embebidos en una matriz amorfa [3]. Similares tendencias se encontraron Ni-Mn-Sn, en donde la  $M_S$  y el salto de resistividad disminuye con el espesor, mientras que el rango de transformación aumenta [92]. También se ha encontrado excelente comportamiento pseudoelástico, alcanzando deformaciones reversibles de más

del 7 %, en sistemas micrométricos de aleaciones de base Cu tales como micropilares [20, 32] y microalambres [21, 46, 58]. Para conocer el efecto del espesor sobre la transformación martensítica, se crecieron láminas delgadas de espesores entre los 0,1  $\mu\text{m}$  y 2,25  $\mu\text{m}$  a  $T_S = 563\text{ K}$  sobre Si (001) sin emplear láminas de sacrificio de Fe.

Este Capítulo se encuentra dividido en dos partes, en la primera parte se estudió el efecto de la  $T_S$  y en la segunda el efecto del espesor. Para la primera parte se crecieron láminas delgadas de Cu-Al-Ni a partir del blanco A1 (Tabla 2.1) de  $\sim 2,5\text{ }\mu\text{m}$  de espesor en una atmósfera de 10 mTorr de Ar y a una potencia de 50 W sobre sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) a  $T_S$  503 K, 533 K, 563 K y 593 K, se las nombró [503K]A, [533K]A, [563K]A y [593K]A, respectivamente. De idéntica manera se crecieron láminas sobre MgO (001) a  $T_S$  503 K, 533 K, 563 K, 593 K y 623 K, se las nombró [503K]M, [533K]M, [563K]M, [593K]M y [623K]M respectivamente. Además, se creció sobre Si (001) a 533 K la lámina delgada [533K]S. En todos los casos se creció previamente una lámina de sacrificio de  $\sim 90\text{ nm}$  de espesor de Fe, a  $T_S = 723\text{ K}$ . El Fe es disuelto anódicamente sin afectar al Cu-Al-Ni al aplicar un potencial de -50 mV durante  $\sim 24$  horas, empleando un electrodo de referencia de Ag/AgCl en un electrolito 0,05 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Ver Sección 2.1.3). Para la segunda parte se crecieron láminas delgadas de Cu-Al-Ni a  $T_S = 563\text{ K}$  sobre Si (001) de espesores 0,10, 0,15, 0,30, 1,00, 1,30, 2,00 y 2,25  $\mu\text{m}$ . Se las nombró [0,10 $\mu\text{m}$ ]S, [0,15 $\mu\text{m}$ ]S, [0,30 $\mu\text{m}$ ]S, [1,00 $\mu\text{m}$ ]S, [1,30 $\mu\text{m}$ ]S, [2,00 $\mu\text{m}$ ]S y [2,25 $\mu\text{m}$ ]S, respectivamente. Estas láminas fueron crecidas bajo una atmósfera de 10 mTorr de Ar y a una potencia de 50 W.

Se evaluó el efecto de la  $T_S$  sobre la microestructura de las láminas delgadas, en particular las fases presentes y el tamaño de grano, y sobre la transformación martensítica. Se discutieron los posibles mecanismos que contribuyen a la barrera energética para la transformación martensítica.

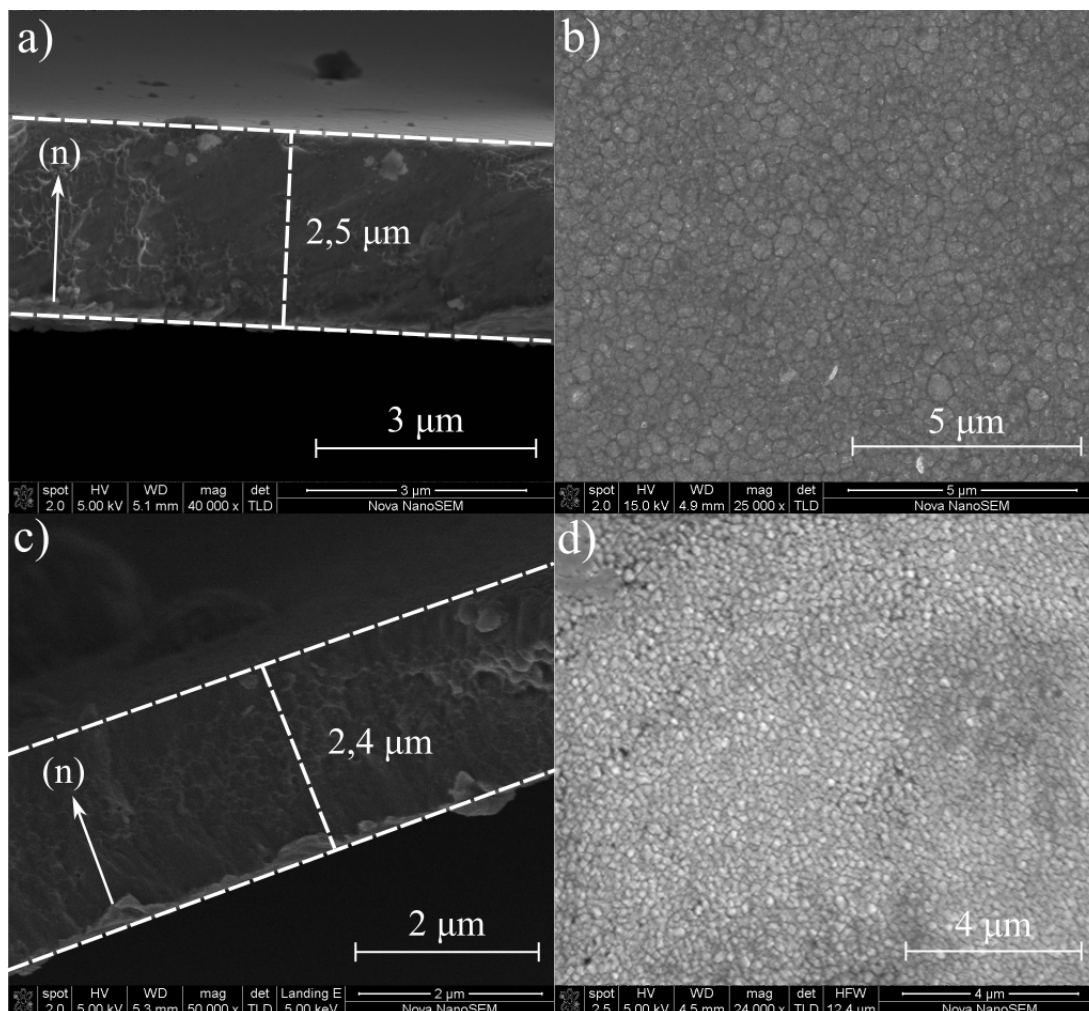
## 4.2. Efecto de la temperatura de sustrato

### 4.2.1. Microestructura

#### Caracterización de la superficie

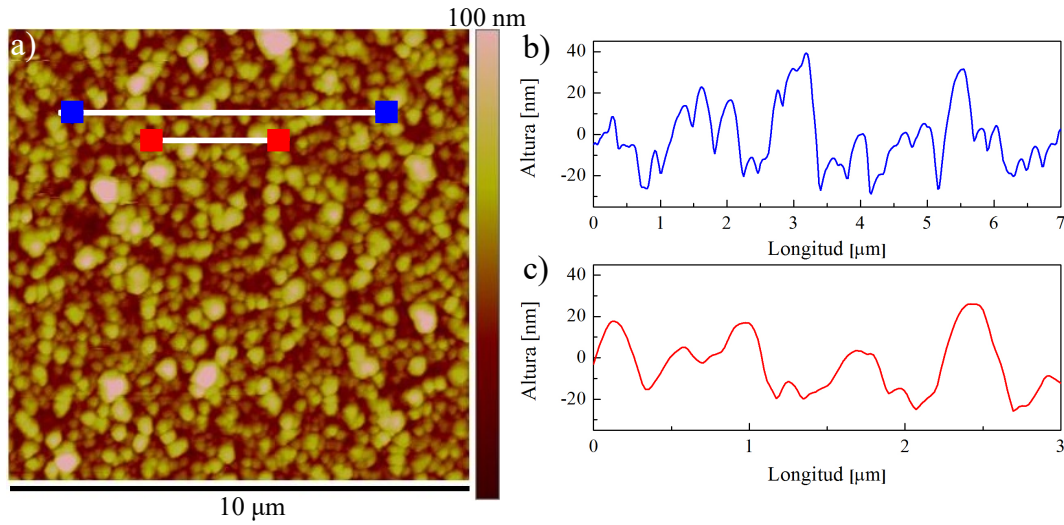
Mediante microscopía SEM se estudió la superficie y el perfil de las láminas. Las Figuras 4.1.a y 4.1.c muestran las imágenes de perfil obtenidas para [533K]A y [533K]M, las cuales representativas para todas las temperaturas de sustrato. Se observa que las láminas poseen un espesor  $\sim 2,5\text{ }\mu\text{m}$ , teniendo en cuenta que se crecieron durante 60 minutos, resulta una velocidad de crecimiento  $\sim 42\text{ nm/min}$ . Las Figuras 4.1.b y 4.1.d muestran imágenes SEM frontales de [533K]A y [533K]M, respectivamente. En ellas se observa la misma morfología de islas presente en láminas delgadas crecidas sin

calentamiento intencional del sustrato (Ver Figura 3.1). Sin embargo, en este caso, las islas poseen un tamaño mayor, entre 200 nm - 600 nm. Este incremento puede asociarse a un incremento en la movilidad de las especies adsorbidas en la superficie [80].



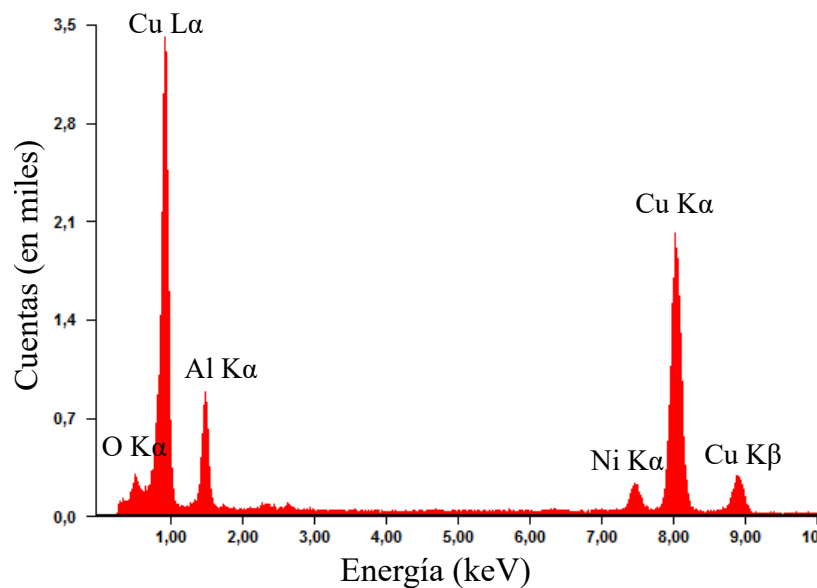
**Figura 4.1:** Imágenes SEM del a) perfil y b) frente de [533K]A y c) perfil y d) frente de [533K]M. (n) marca la dirección de crecimiento.

La Figura 4.2.a muestra la imagen de topografía obtenida por AFM en [593K]A. En ella se detalla la morfología de islas que fue observada por SEM, sin encontrarse defectos prominentes. En la Figura 4.2.b se muestra un perfil de altura que detalla como cambia la altura a lo largo de una amplia sección de la muestra. La Figura 4.2.c representa una sección más corta pero detallada de estos cambios. En los perfiles de altura se encuentran diferencias de altura entre los centros de las islas y sus bordes de hasta  $\sim 60$  nm. Esta diferencia es mayor a la observada en láminas delgadas crecidas sin calentamiento del sustrato, la cual es de  $\sim 13$  nm. En resumen, estas láminas crecidas a temperaturas de sustrato intermedias poseen mayor tamaño lateral de grano y mayor diferencia de altura que las crecidas sin calentar el sustrato.



**Figura 4.2:** a) Imagen de AFM (topografía) de [593K]A. b) Perfil de altura de a) entre las marcas azules. c) Perfil de altura de a) entre las marcas rojas.

La composición de las láminas delgadas fue analizada por medio de espectros EDS en el SEM. La Figura 4.3 muestra el espectro obtenido para [533K]A mientras que la Tabla 4.1 resume la composición para cada elemento. La composición de [533K]A es representativa de todas las temperaturas de sustrato empleadas. La composición de las láminas crecidas a  $T_S$  intermedias es similar, dentro del error experimental de la técnica, a la composición del blanco A1 empleado.



**Figura 4.3:** Espectro EDS de [533K]A.

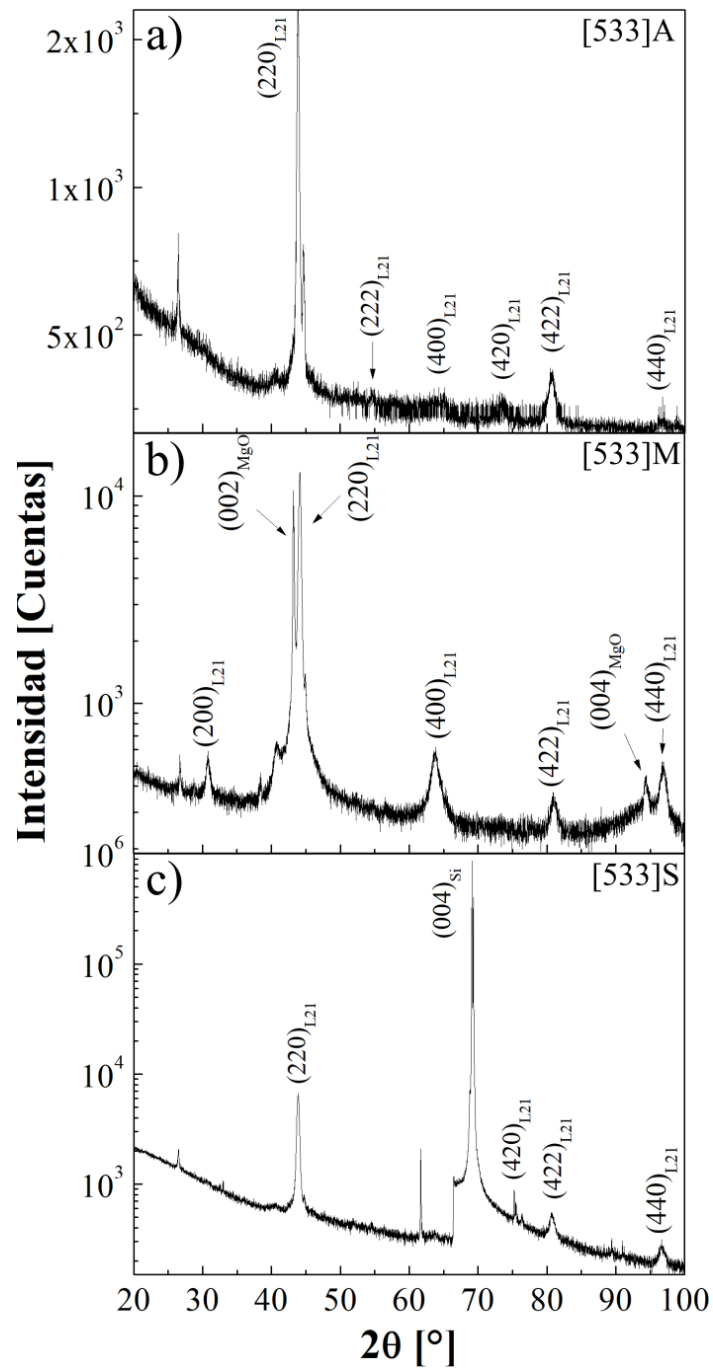
Composición	Cu	Al	Ni
wt %	83	10	8
at %	72	21	7

**Tabla 4.1:** Composición determinada por medio de EDS de [533K]A.

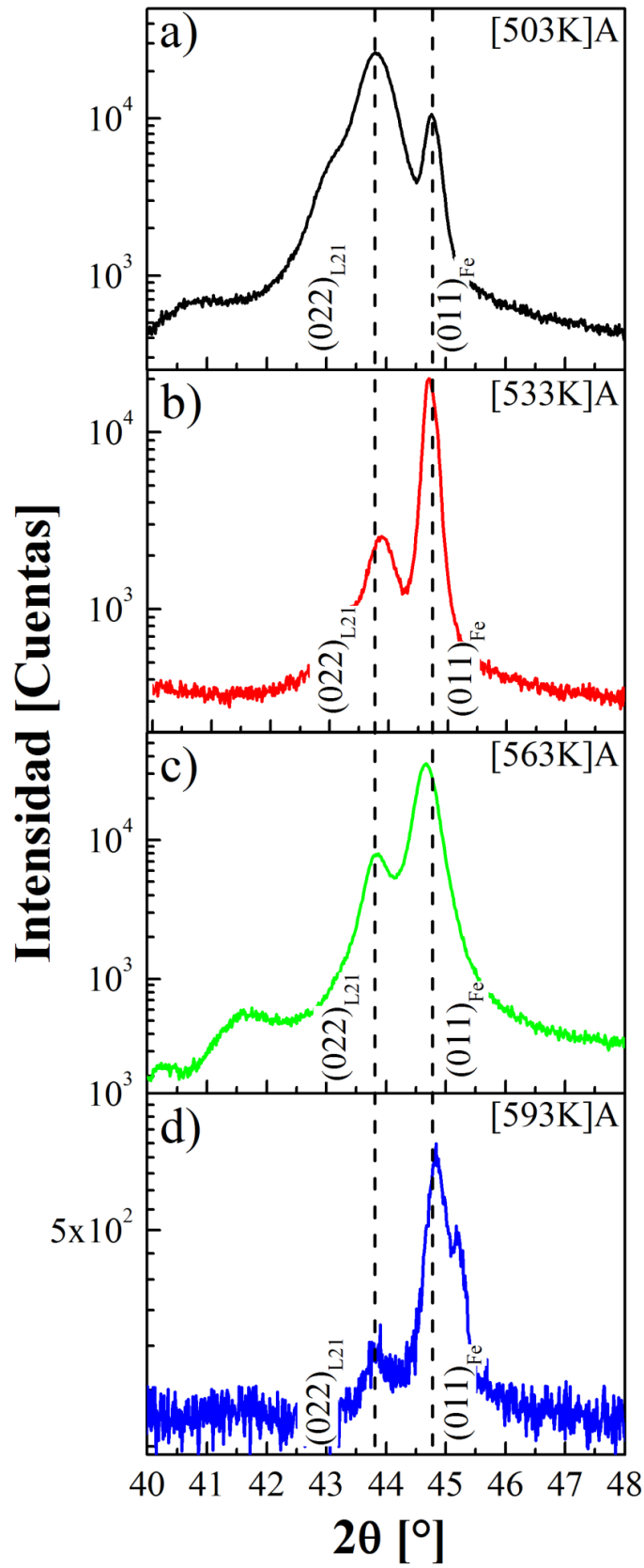
### Difracción de Rayos X

Por medio de difracción de rayos X se estudiaron las fases presentes en las láminas delgadas crecidas a diferentes  $T_S$  y sobre los sustratos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001),  $\text{MgO}$  (001) y  $\text{Si}$  (001). La Figura 4.4 muestra los patrones XRD de [533]A, [533]M y [533]S entre los ángulos  $2\theta = 20^\circ - 100^\circ$ . Se observa en los tres casos la presencia de múltiples reflexiones asociadas a la fase  $\beta$  con estructura  $\text{L2}_1$ , lo que no evidencia una orientación preferencial o textura. Estos resultados son consistentes con la hipótesis planteada al comienzo del capítulo, es posible obtener fase  $\beta$  con estructura  $\text{L2}_1$  a  $T_S \sim 533 \text{ K}$ .

Dado que las fases  $\text{L2}_1$ ,  $\gamma_2$  y las fases BCC y Hex poseen sus reflexiones más intensas en torno a  $2\theta \sim 43^\circ - 44^\circ$  se obtuvieron patrones XRD con mayor detalle entre los ángulos  $2\theta = 40^\circ - 48^\circ$ . Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran los patrones XRD a temperatura ambiente de las láminas delgadas crecidas a  $T_S$  entre 503 K y 623 K sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) y  $\text{MgO}$  (001), respectivamente. En el caso de las láminas crecidas sobre  $\text{MgO}$  (001), los patrones XRD se obtuvieron sin despegarlas, por lo que se observan reflexiones provenientes del sustrato. Todas las láminas delgadas presentan picos asociados las reflexiones (022) de la fase  $\beta$  con ordenamiento  $\text{L2}_1$  y algunas presentan reflexiones asociadas a la reflexión (011) del Fe. La intensidad del pico  $(022)_{\text{L2}_1}$  en [593K]A y [623K]M es considerablemente inferior a la intensidad en láminas delgadas crecidas a  $T_S$  menores. Esto puede asociarse a que  $T_S$  altas se produce la descomposición de la fase  $\beta$  con ordenamiento  $\text{L2}_1$  a fases de equilibrio. Sin embargo, no se hallaron picos asociados a reflexiones provenientes de la fase  $\gamma_2$ . Por otro lado, no se observaron picos correspondientes a las fases BCC y Hex, lo que se debe a que el calentamiento del sustrato favorece la difusión y el crecimiento de fase austenítica [60]. La determinación de las fases presentes en las diferentes láminas se analizará en mayor detalle por medio de TEM.

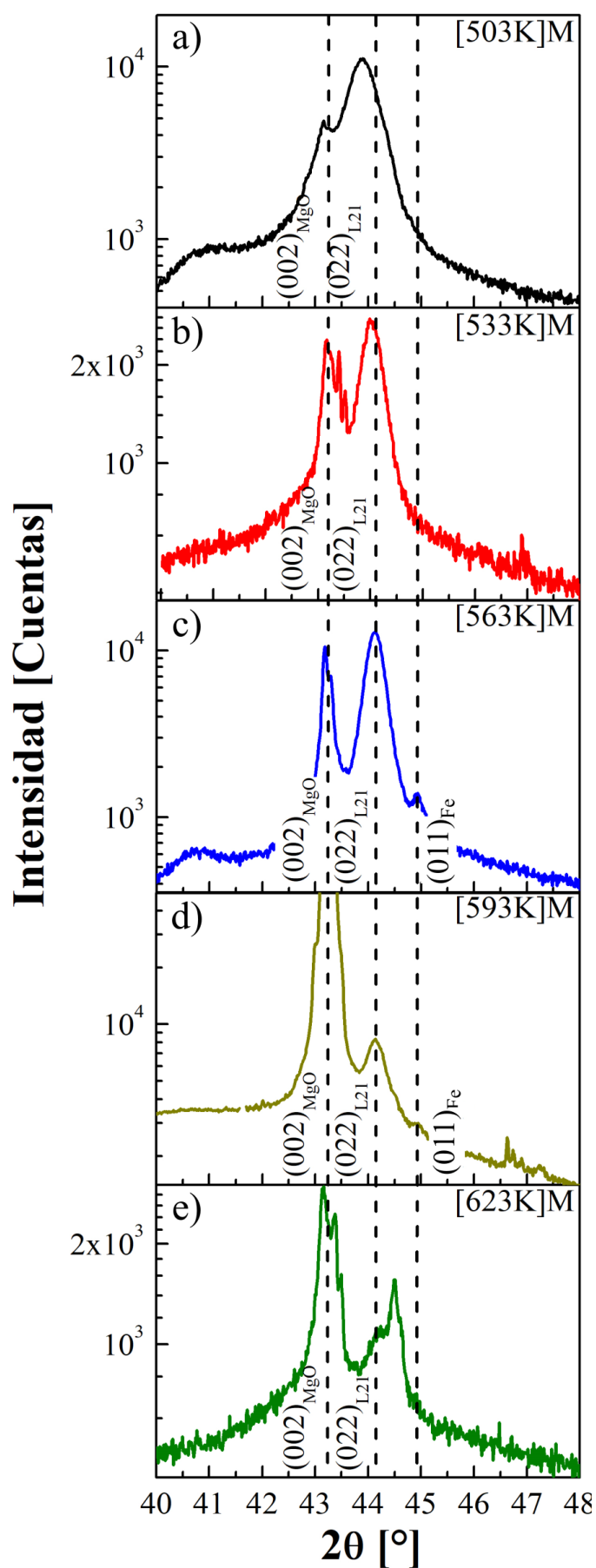


**Figura 4.4:** Patrones XRD a temperatura ambiente de a) [533K]A, b) [533K]M y c) [533K]S.



**Figura 4.5:** Patrones XRD a temperatura ambiente de a) [503K]A, b) [533K]A, c) [563K]A y d) [593K]A. Los picos fueron indexados considerando las estructuras  $\beta$  con orden a segundos vecinos  $L2_1$  y  $\gamma_2$ .

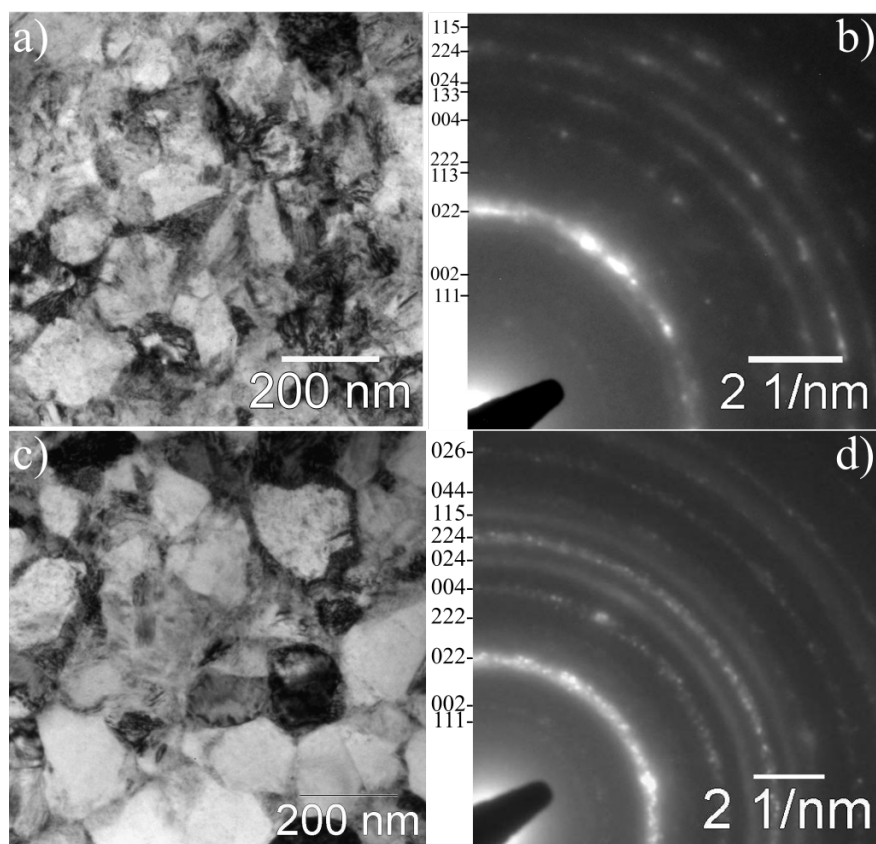




**Figura 4.6:** Patrones XRD a temperatura ambiente de a) [503K]M, b) [533K]M, c) [563K]M, d) [593K]M y [623K]M. Los picos fueron indexados considerando las estructuras  $\beta$  con orden a segundos vecinos  $L2_1$ ,  $\gamma_2$  y del sustrato MgO (001).

## Microscopía electrónica de transmisión

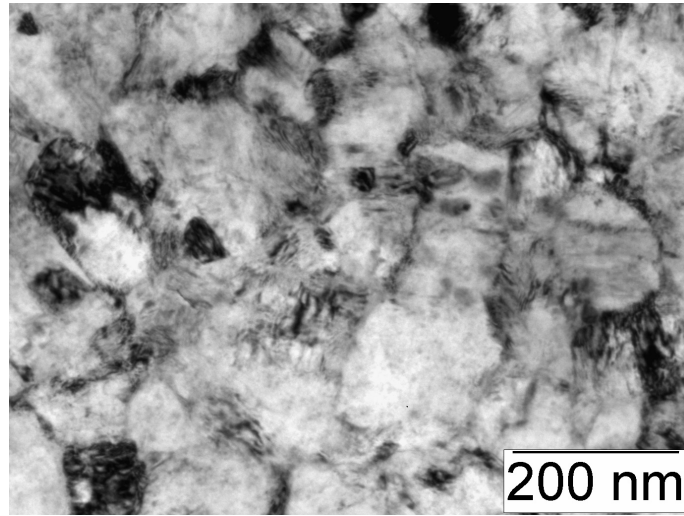
Por medio de patrones XRD, se observó que las láminas delgadas crecidas a  $T_S$  entre 503 K y 623 K poseen fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$ . Al contrario que en láminas delgadas crecidas sin calentamiento del sustrato, no se hallaron fases BCC desordenada y Hex. Empleando TEM se busca determinar el efecto de  $T_S$  sobre la microestructura, en particular, el efecto sobre el tamaño de grano y cómo se distribuyen las fases en las láminas delgadas. Las Figuras 4.7.a y 4.7.c muestran imágenes TEM de [563K]A y [563K]M, respectivamente. Se observa una estructura policristalina con granos de escala nanométrica.



**Figura 4.7:** a) Imagen TEM en condición de campo claro de [563K]A. b) Patrón de difracción de anillos correspondiente a a). c) Imagen TEM en condición de campo claro de [563K]M. d) Patrón de difracción de anillos correspondiente a c). Las reflexiones se indexaron según la fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$ .

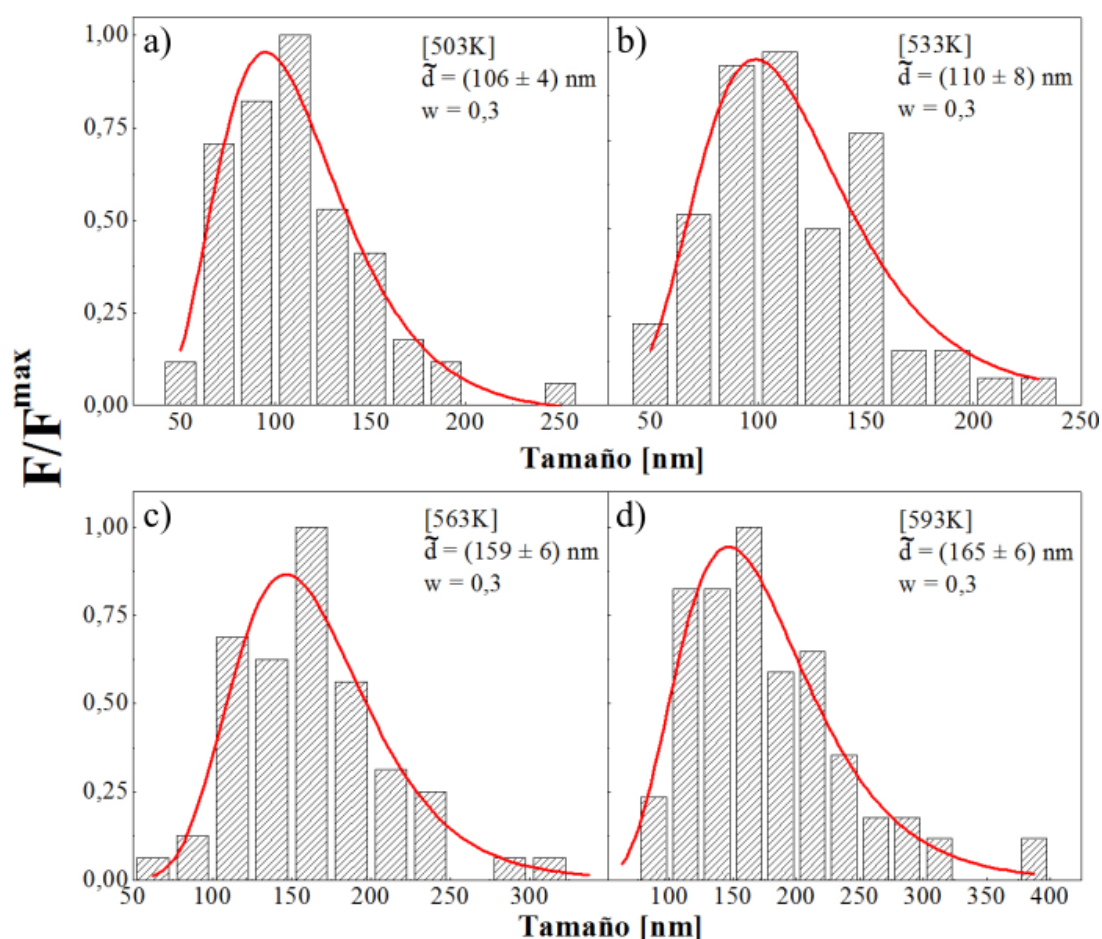
Las Figuras 4.7.b y 4.7.d muestran los patrones de difracción de anillos obtenidos a partir de las Figuras 4.7.a y 4.7.c. Todos ellos fueron indexados como  $\beta$  con estructura  $L2_1$ . No se observaron contribuciones que puedan ser atribuidas a fase  $\gamma_2$ . Sólo los anillos correspondientes a los planos (022) y (224) muestran uniformidad, mientras que los restantes sólo presentan algunas secciones. Esto se debe a que los granos poseen un tamaño tal que la apertura de selección de área abarca un número reducido de granos. La Figura 4.8 muestra una imagen TEM en condición de campo claro para [533K]S. Se

observa una microestructura con granos de tamaños nanométricos, lo cual es similar a láminas crecidas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001).



**Figura 4.8:** Imagen TEM en condición de campo claro de [533K]S.

La Figura 4.9 muestra los histogramas de las láminas crecidas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001). La Tabla 4.2 resume la mediana del tamaño de grano ( $\tilde{d}$ ) y el ancho de distribución ( $w$ ) obtenidos a partir de un ajuste mediante una función log normal. Los histogramas fueron contruidos a partir de la medición de más de 100 granos obtenidos desde múltiples imágenes TEM en condición en campo claro y campo oscuro. Las láminas delgadas presentan tamaños de grano entre 100 nm - 200 nm. Se observa un ligero aumento de  $\tilde{d}$  con la temperatura, que va desde 105 nm para [503K]A a 165 nm para [593K]A. Este incremento se debe que la difusión durante el proceso de crecimiento es mayor, lo cual facilita la coalescencia y el crecimiento lateral de los granos [80]. Esta mayor difusión explica que el tamaño de grano de estas láminas sea mayor en un orden de magnitud al observado en láminas crecidas sin calentamiento intencional del sustrato.

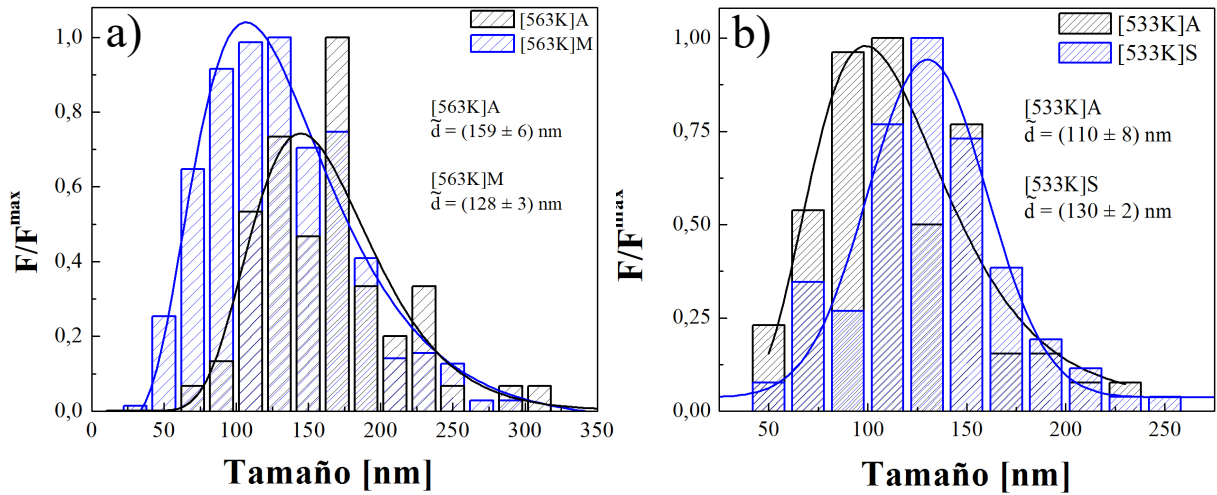


**Figura 4.9:** Histograma de tamaño de grano y su ajuste empleando funciones log-normal para a) [503K]A, b) [533K]A, c) [563K]A y d) [593K]A.

Lámina delgada	$\tilde{d}$ (nm)	w
[503K]A	$106 \pm 4$	0,3
[533K]A	$110 \pm 8$	0,3
[563K]A	$159 \pm 6$	0,3
[593K]A	$165 \pm 6$	0,3

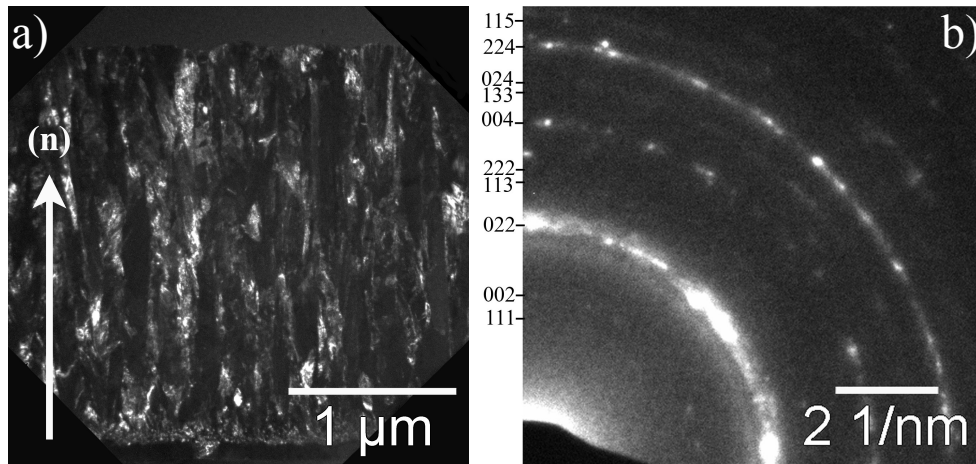
**Tabla 4.2:** Mediana del tamaño de grano ( $\tilde{d}$ ) y ancho de distribución (w) de [503K]A, [533K]A, [563K]A y [593K]A.

La Figura 4.10.a compara el tamaño de grano de [563K]A con [563K]M, mientras que la Figura 4.10.b comprara [533K]A con [533K]S. Se observa que el tamaño de grano entre láminas crecidas a la misma  $T_S$  pero sobre diferentes sustratos es similar.



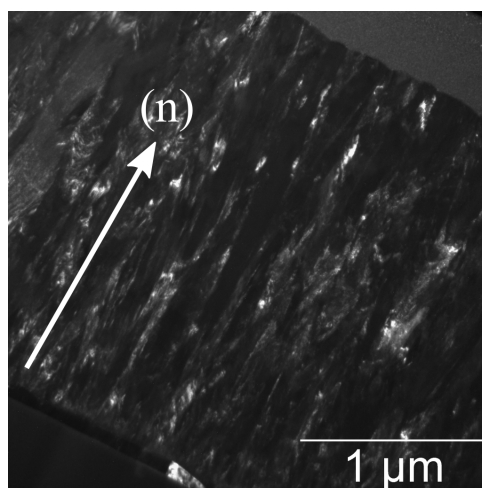
**Figura 4.10:** a) Histograma de tamaño de grano de [563K]A (negro) y de [563K]M (azul). b) Histograma de tamaño de grano de [533K]A (negro) y de [533K]S (azul).

La Figura 4.11.a muestra una imagen TEM de perfil en condición de campo oscuro de [533K]A. El espesor del Cu-Al-Ni es  $\sim 2,4 \mu\text{m}$ , similar a lo observado por SEM (Figura 4.1.a). Se observan granos columnares a lo largo de la dirección de crecimiento (n), que poseen anchos entre 100 nm y 200 nm, coincidiendo con las mediciones realizadas previamente. La estructura columnar es usualmente observada en láminas delgadas crecidas por pulverización catódica [93]. La Figura 4.11.b muestra la difracción de anillos correspondiente a la Figura 4.11.a. Se observan anillos correspondientes a reflexiones de fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$ , tal como se observó en la Figura 4.7.b. El mismo patrón de difracción se observó en las muestras vistas de frente y de perfil. Este resultado es consistente con el hecho de que estas muestras no presenten textura cristalina. Idéntica estructura columnar se obtuvo en las láminas crecidas sobre Si (001).

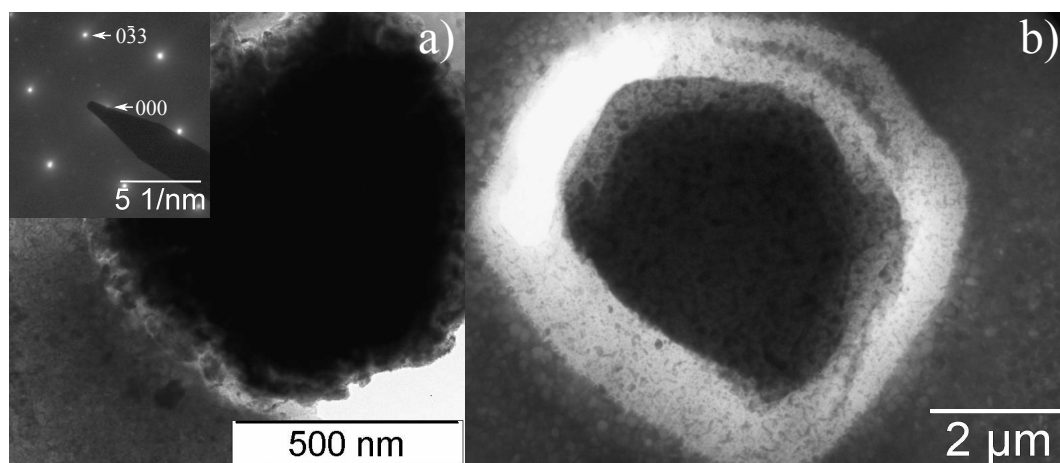


**Figura 4.11:** a) Imagen TEM en condición de campo oscuro del perfil de [533K]A obtenida a partir del anillo (022). (n) marca la dirección de crecimiento. b) Difracción de anillos correspondiente a a). Las reflexiones fueron indexadas según la estructura  $L2_1$ .

La Figura 4.12 muestra una imagen TEM en condición de campo oscuro del perfil de [533K]S. Se observan granos columnares que atraviesan la lámina prácticamente de lado a lado y poseen anchos de  $\sim 100 - 200$  nm, que coinciden con el tamaño de grano determinado para esta muestra. Se observó en todas las láminas crecidas en el rango de  $T_S$  de 503 K - 593 K la presencia de partículas de tamaños micrométricos y de formas irregulares. Las Figuras 4.13.a y 4.13.b muestran imágenes TEM de [503K]A y [563K]M, respectivamente, de estas partículas micrométricas. Éstas poseen mayor resistencia al adelgazado iónico, por lo que presentan un mayor espesor que la matriz, e incluso en secciones de su periferia. El inserto de la Figura 4.13.a muestra un patrón de difracción tomado del borde de la partícula, que corresponde al eje de zona [111] de la fase  $\gamma_2$ .



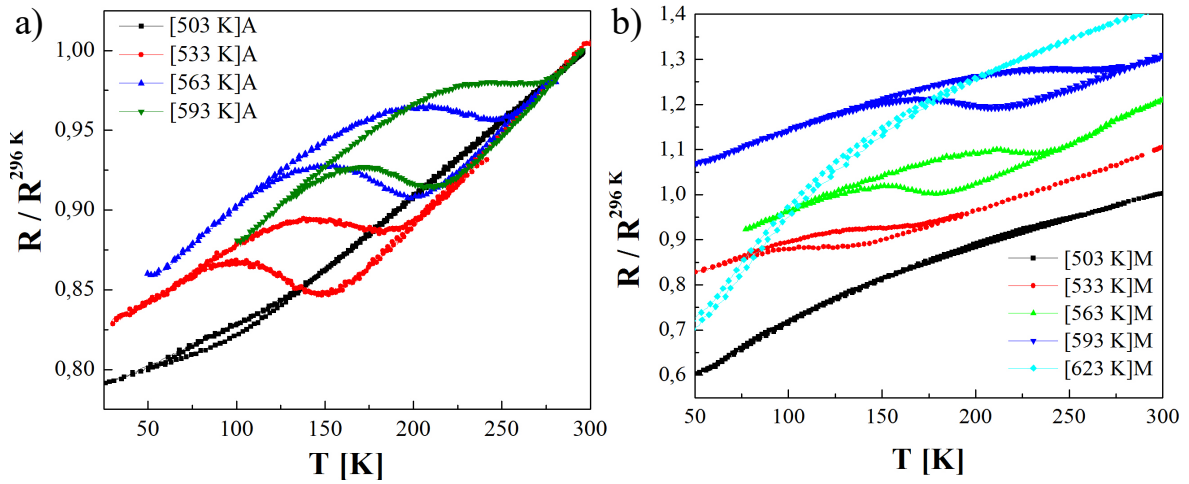
**Figura 4.12:** a) Imagen TEM en condición de campo oscuro del perfil de [533K]S obtenida a partir del anillo (022) de la difracción de anillos. (n) marca la dirección de crecimiento.



**Figura 4.13:** a) Imagen TEM de [503K]A. El inserto muestra un patrón de difracción obtenido del borde de la partícula, indexado según el eje de zona [111] de la fase  $\gamma_2$ . b) Imagen TEM de [563K]M.

### Transformación Martensítica

Las mediciones de XRD y las difracciones de anillo muestran que las láminas delgadas crecidas a  $T_S$  entre 503 - 623 K presentan fase austenítica, indistintamente del sustrato empleado. Por tal razón, se evaluó la presencia de transformación martensítica por medio de mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Las Figuras 4.14.a y 4.14.b muestran estas mediciones para las láminas crecidas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) y  $\text{MgO}$  (001), respectivamente. La Tabla 4.3 resume los resultados obtenidos.



**Figura 4.14:** Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para las láminas delgadas despegadas del sustrato a) [503K]A, [533K]A, [563K]A y [593K]A y b) [503K]M, [533K]M, [563K]M, [593K]M y [623K]M. Las curvas fueron desplazadas para una presentación más clara.

Lámina delgada	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)		$\text{MgO}$ (001)	
	$M_S$ (K)	Histéresis (K)	$M_S$ (K)	Histéresis (K)
[503K]	$100 \pm 10$	$17 \pm 5$	-	-
[533K]	$155 \pm 2$	$33 \pm 5$	$143 \pm 5$	$29 \pm 3$
[563K]	$206 \pm 2$	$43 \pm 4$	$183 \pm 3$	$49 \pm 4$
[593K]	$218 \pm 3$	$55 \pm 4$	$216 \pm 3$	$53 \pm 4$
[623K]	-	-	-	-

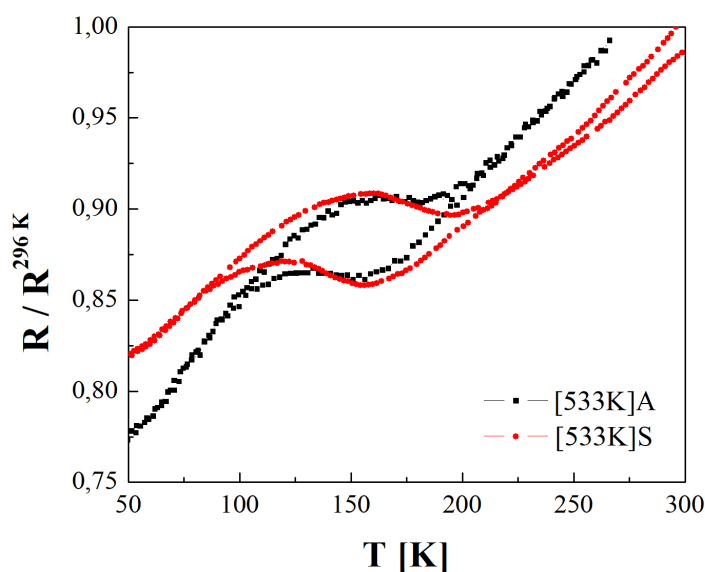
**Tabla 4.3:**  $M_S$  e histéresis de las láminas delgadas crecidas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001) y  $\text{MgO}$  (001) a  $T_S$  de 503 K, 533 K, 563 K, 593 K y 623 K.

Se observa que [503K]A posee una transformación martensítica muy poco definida, la cual manifiesta un salto de resistencia muy pequeño.  $M_S$  se encuentra muy por debajo de la  $M_S$  nominal del blanco empleado ( $\sim 240$  K). Esto es indicativo de que la transformación martensítica está parcialmente bloqueada y que la fracción transformada es baja. [533K]A posee una  $M_S$  mayor que la de [503K]A, junto a una histéresis



bien definida y un salto apreciable en la resistencia. En tanto, [563K]A posee un comportamiento similar que [533K]A pero con una  $M_S$  y una histéresis mayor. Siguiendo la tendencia, [593K]A posee la mayor  $M_S$  junto a una extensa histéresis. Idéntica evolución de la  $M_S$  e histéresis con  $T_S$  se observó en las láminas crecidas sobre MgO (001). Por último, [623K]M no posee transformación martensítica.

La Figura 4.15 muestra una comparación entre [533K]S y [533K]A. Se evidencia que el sustrato posee una débil influencia sobre la transformación martensítica. Esto está en concordancia con las similitudes observadas previamente mediante TEM.



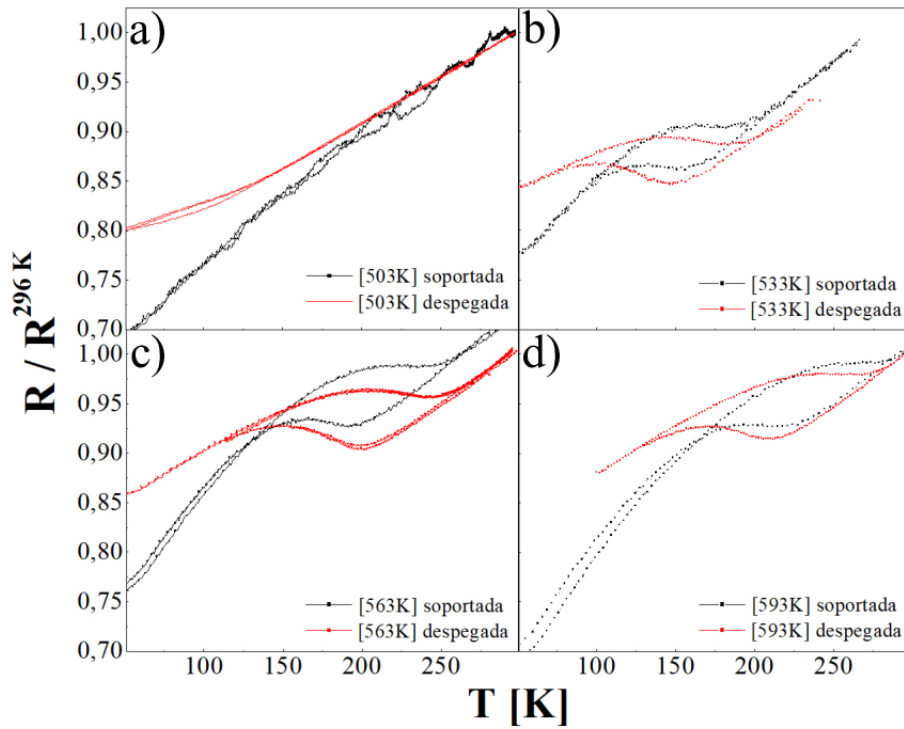
**Figura 4.15:** Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para las láminas delgadas despegadas [533K]A (negro) y [533K]S (rojo).

En base a estas mediciones se concluye que sólo las láminas crecidas a  $T_S$  entre 533 - 593 K presentan transformación martensítica y que ésta es similar en los tres sustratos empleados. Se observa que tanto la  $M_S$  como la histéresis aumentan con  $T_S$ . Esto puede asociarse a cambios en el ordenamiento de la fase  $\beta$ , precipitación de fase  $\gamma_2$  y efectos de tamaño de grano. El efecto del orden sobre la  $M_S$  fue analizado en las referencias [94, 95]. Tratamientos térmicos a temperaturas de hasta 473 K modifican el orden a segundos vecinos  $L2_1$ , lo cual se manifiesta como un incremento en la  $M_S$ . Por otro lado, aumentar la  $T_S$  a temperaturas mayores a 473 K involucra la precipitación de fase  $\gamma_2$ , fase rica en Al [22]. Esto produce una disminución en la concentración de Al en la matriz junto a gradientes de concentración, que generan un aumento en la  $M_S$  [30, 96]. Además, estos precipitados dificultan el movimiento del plano de hábito, obstaculizando la transformación martensítica, por lo que se requieren mayores sobreenfriamientos y por ende, se observa un incremento en la histéresis. Por último, La Roca y colaboradores determinaron para aleaciones de base Cu que la  $M_S$  aumenta con el tamaño de grano, siendo posibles disminuciones de hasta 200 K en la  $M_S$  en



aleaciones con tamaño de grano  $\sim 1 \mu\text{m}$  con respecto a monocristales [45].

Se ha encontrado en láminas delgadas de Ni-Ti y de Ni-Mn-Sn que el sustrato impone restricciones al avance de la fase martensita, afectando la transformación martensítica. Este efecto depende del espesor de las láminas [91, 92]. A los fines de evaluar la influencia del sustrato sobre la transformación martensítica, se midió la resistencia eléctrica en función de la temperatura para las láminas delgadas soportadas (sin despegar del sustrato) y se las comparó con aquellas libres del sustrato. La Figura 4.16 compara los resultados obtenidos para las láminas crecidas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001). No se encuentran diferencias significativas entre las láminas despegadas y las láminas soportadas, tanto la  $M_S$  como la histéresis permanecen casi sin cambios. La diferencia de pendiente entre láminas delgadas soportadas y despegadas se debe a la conductividad de la lámina de sacrificio de Fe. Estas observaciones indican que el sustrato no presenta efectos apreciables en láminas delgadas de  $\sim 2,5 \mu\text{m}$  de espesor.

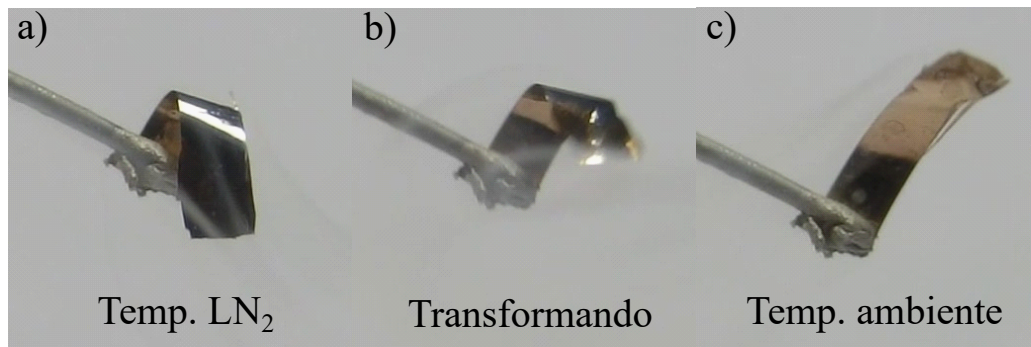


**Figura 4.16:** Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para las láminas delgadas soportadas y despegadas del sustrato: a) [503K]A, b) [533K]A, c) [563K]A y d) [593K]A.

### Efecto memoria de forma

La presencia del efecto memoria de forma fue verificado por medio de fotografías. La Figura 4.17 muestra el comportamiento de [563K]A al acercarla y alejarla de un recipiente que contiene nitrógeno líquido ( $\text{LN}_2$ ). En la Figura 4.17.a se muestra la lámina luego de ser deformada mecánicamente a temperatura de  $\text{LN}_2$ , es decir, en fase

martensítica. Luego es calentada al removerla de la fuente de vapor del  $\text{LN}_2$ , momento en el cual empieza a recuperar su forma original (Figura 4.17.b). El proceso continúa mientras la temperatura se incrementa hasta temperatura ambiente (Figura 4.17.c). Sin embargo, la forma inicial no se recupera por completo, probablemente debido a que se introduce deformación plástica durante la deformación mecánica de la fase martensítica a bajas temperaturas.



**Figura 4.17:** Efecto memoria de forma en [563K]A. a) La lámina delgada plana fue deformada a temperatura de nitrógeno líquido. b) La forma comienza a recuperarse a temperaturas intermedias. c) La forma plana inicial es recuperada casi totalmente a temperatura ambiente. Las dimensiones de la lámina delgada son  $\sim 1$  mm de ancho por  $\sim 5$  mm de largo.

### Efecto de la microestructura sobre la histéresis

Como se describió en la Sección 1.5.5, la nucleación y el crecimiento de las placas de martensita en muestras masivas están controladas por los bordes de grano austeníticos, en donde el número de placas de martensita en un grano está determinado por su tamaño. La densidad volumétrica de energía interfacial ( $E^{mm}$ ) está dada por el número de interfaces (Ecuación 1.11) y por la energía interfacial por unidad de área ( $\gamma^{mm}$ ), la cual para el caso de aleaciones Cu-Al-Ni toma valores entre 0,02 y 0,07  $\text{J m}^{-2}$  [50, 51]. Tomando a [563K]A, de  $\tilde{d} \sim 159$  nm, se obtiene  $E^{mm}$  de entre  $3,5 \times 10^6$  -  $1,2 \times 10^7$   $\text{J m}^{-3}$ . Se observa que  $E^{mm}$  se encuentra en torno a los  $10^6$  -  $10^7$   $\text{J m}^{-3}$  para tamaños de grano de unas pocas centenas de nanómetros. Además, se determinó la barrera energética a partir del valor de la histéresis: el sobreenfriamiento es aproximadamente la mitad de la histéresis ( $\Delta h/2 \approx \Delta T^{mm}$ ). Empleando la Ecuación 1.12, se obtiene para [563K]A un valor de  $E^{mm} \sim 4,3 \times 10^6$   $\text{J m}^{-3}$ . Tanto el valor de  $E^{mm}$  calculado a partir del tamaño de grano como el calculado a partir de la histéresis se encuentra en el mismo orden de magnitud ( $\sim 10^6$   $\text{J m}^{-3}$ ), lo que indica que la histéresis de estas láminas delgadas está en concordancia con la histéresis de muestras masivas con tamaño de grano sub-micrométrico [49].

### 4.3. Efecto del espesor de las láminas delgadas

Mediante el estudio de la transformación martensítica de láminas delgadas crecidas a  $T_S$  entre 503 y 623 K sobre diferentes sustratos se encontró que aquellas crecidas a temperaturas entre 563 K y 593 K presentan transformación martensítica definida. Además se observó que muestras de espesor  $\sim 2,50 \mu\text{m}$  presentan transformación martensítica similar cuando están soportadas y libres del sustrato (ver Figura 4.16). Sin embargo, se halló en láminas delgadas de Ni-Ti y Ni-Mn-Sn que los efectos dimensionales y las barreras impuestas por el sustrato se incrementan al reducir el espesor [50, 51].

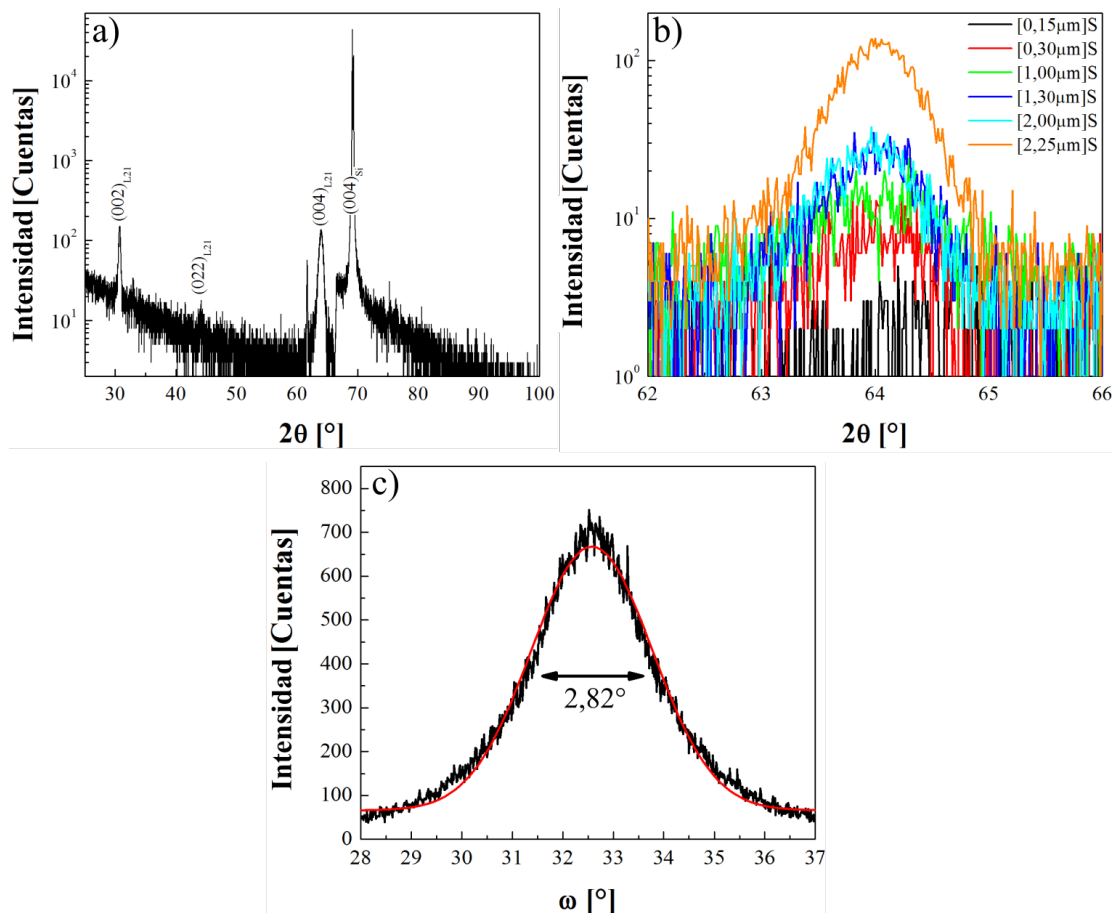
Un estudio detallado de la influencia del espesor y de las tensiones introducidas por el sustrato sobre la transformación martensítica es relevante para comprender efectos dimensionales. El análisis de las propiedades de muestras soportadas también es de interés para el diseño de dispositivos soportados tales como micropilares [20]. Por tal razón, se crecieron láminas delgadas de Cu-Al-Ni a  $T_S = 563 \text{ K}$  sobre Si (001) de espesores 0,10, 0,15, 0,30, 1,00, 1,30, 2,00 y 2,25  $\mu\text{m}$ , sin emplear lámina de sacrificio de Fe. Se las nombró [0,10 $\mu\text{m}$ ]S, [0,15 $\mu\text{m}$ ]S, [0,30 $\mu\text{m}$ ]S, [1,00 $\mu\text{m}$ ]S, [1,30 $\mu\text{m}$ ]S, [2,00 $\mu\text{m}$ ]S y [2,25 $\mu\text{m}$ ]S, respectivamente. Estas láminas fueron crecidas bajo una atmósfera de 10 mTorr de Ar y a una potencia de 50 W.

#### 4.3.1. Microestructura

##### Difracción de rayos X

Se determinaron las fases presentes en las láminas de Cu-Al-Ni de espesores entre 0,15 y 2,25  $\mu\text{m}$  por medio de difracción de rayos X. La Figura 4.18.a muestra el patrón XRD de [2,00 $\mu\text{m}$ ]S, el cual es representativo de las restantes láminas delgadas.

El patrón XRD muestra unas pocas reflexiones de fase  $\beta$  con ordenamiento a segundos vecinos  $L2_1$  junto al pico (004) a  $\sim 69^\circ$  del sustrato de Si. Con respecto a las reflexiones de estructura  $L2_1$  sólo se observan los picos (002) y (004), junto a un pico (022) de baja intensidad. Esto es indicativo de que las láminas poseen textura u orden preferencial, estando la dirección [001] de la fase  $L2_1$  paralela a la dirección [001] del sustrato. La Figura 4.18.b es una ampliación del patrón XRD entre los ángulos  $2\theta = 62 - 66^\circ$  de las láminas delgadas de espesores entre 0,15 - 2,25  $\mu\text{m}$ . El pico observado corresponde a la reflexión (004) de la fase  $L2_1$ . Se observa un incremento en la intensidad del pico conforme aumenta el espesor, lo cual se debe a que aumenta el volumen de material que difracta los rayos X. Espesores delgados, por ejemplo [0,15 $\mu\text{m}$ ]S, presentan intensidades muy bajas. Además, no se observaron corrimientos de las posiciones de los picos en función del espesor, indicando que el sustrato no impone tensiones que produzcan cambios en el parámetro de red de la fase  $L2_1$  [76]. Por otro lado, la Fi-

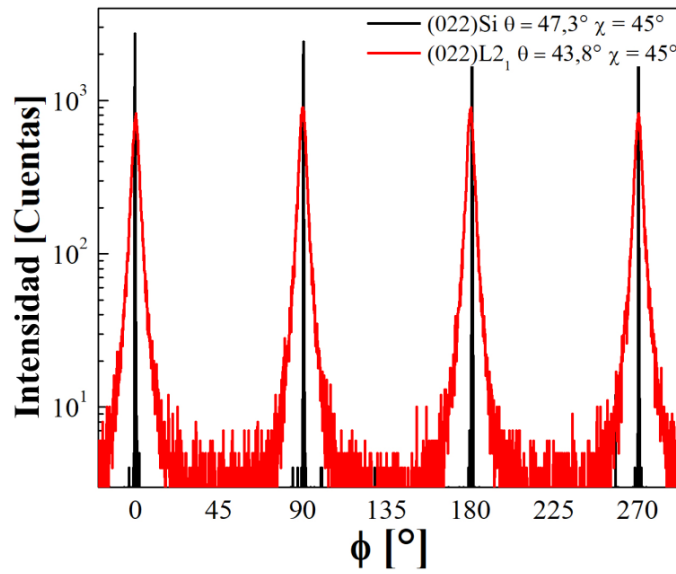


**Figura 4.18:** a) Patrón XRD de [2,00μm]S. b) Patrón XRD ampliado entre los ángulos  $= 2\theta$  62 - 66 ° de las láminas [0,15μm]S, [0,30μm]S, [1,00μm]S, [1,30μm]S, [2,00μm]S y [2,25μm]S. c) Curva de hamacado de la reflexión (004) de [2,00μm]S.

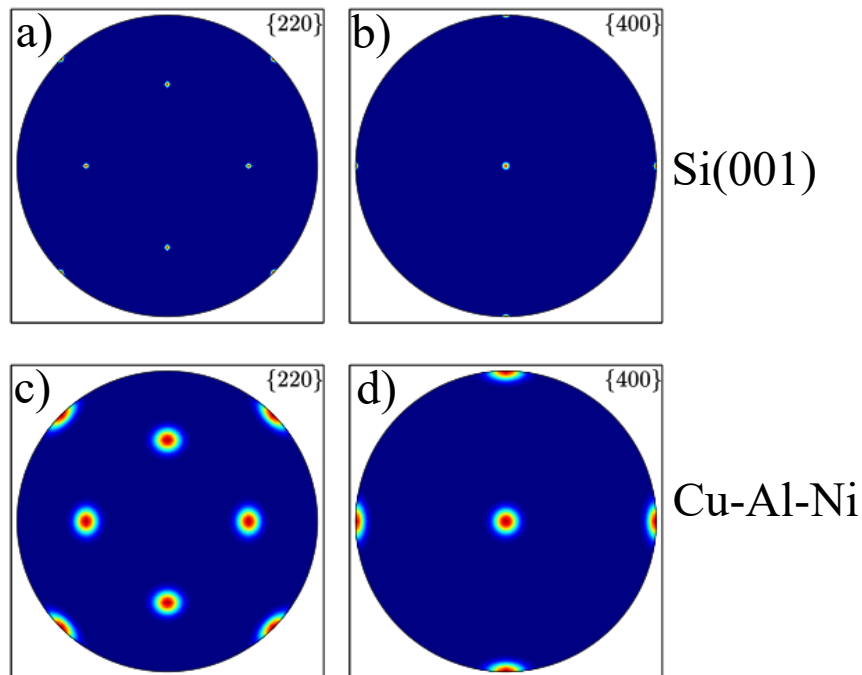
Figura 4.18.c muestra una curva de hamacado para la reflexión (004) de la fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$ , cuyo ancho de pico a media altura (FWHM) es de 2,82°. Estas láminas delgadas presentan orientación cristalina preferencial, en contraste con la crecida empleando lámina de sacrificio Fe (Figura 4.4.c), la cual no exhibe una orientación definida. Esto se debe a que la lámina de sacrificio de Fe no transfiere la orientación cristalina del sustrato a la lámina de Cu-Al-Ni.

Se verificó si las láminas delgadas crecieron de manera epitaxial por medio de barridos en el ángulo  $\phi$  (barrido en  $\phi$ ) utilizando las reflexiones (022) de la estructura  $L2_1$  y del sustrato de Si, Figura 4.19. Se encontró que los picos de la familia de planos {022} de la lámina delgada de Cu-Al-Ni aparecen con una periodicidad de 90°. Además estas reflexiones no se encuentran desplazadas angularmente de las reflexiones de la familia de planos {022} del sustrato, indicando que las láminas delgadas crecen con la dirección [100] paralela a la dirección [100] del sustrato. Las reflexiones asociadas a la fase austenítica son significativamente más anchas que las reflexiones del sustrato. Esto sugiere la presencia de borde grano de bajo ángulo en la lámina de Cu-Al-Ni.

En resumen, la relación de orientación epitaxial entre la lámina delgada y el sustrato es  $L2_1(001)[100]//Si(001)[100]$  [38]. Para verificar esta relación epitaxial se midieron las figuras de polos del sustrato y de la lámina delgada mediante difracción de rayos X. Para el sustrato de Si (001) se determinaron las figuras de polos correspondientes a las reflexiones  $\{220\}$  y  $\{400\}$  a valores constantes de  $2\theta = 47,30^\circ$  y  $69,17^\circ$ , respectivamente, mientras que las figuras de polos  $\{220\}$  y  $\{400\}$  de la lámina delgada de Cu-Al-Ni se obtuvieron a valores constantes de  $2\theta = 44,01^\circ$  y  $63,97^\circ$ , respectivamente. La Figura 4.20 muestra las figuras de polos recalculadas a partir de los datos experimentales para  $[2,00\mu m]S$  tanto para el sustrato de Si (001) como para la lámina delgada de Cu-Al-Ni. La figura de polos  $\{004\}$  del Si (001) (Figura 4.20.b) muestra un único máximo de intensidad en el origen, indicando que todo el sustrato posee sus planos (001) paralelos al plano de la superficie. Por otro lado, la figura de polos  $\{220\}$  del sustrato (Figura 4.20.a) muestra cuatro máximos simétricos a  $\chi = 45^\circ$ , y a ángulos polares  $\phi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$  y  $270^\circ$ . El ángulo entre  $[220]$  y  $[400]$  en cristales cúbicos es  $45^\circ$ , por lo que los cuatro picos provienen de los planos  $\{220\}$  del sustrato [97]. Esto indica que la dirección  $[100]$  del Si es paralela a la normal del sustrato. Las figuras de polos de la lámina delgada de Cu-Al-Ni (Figuras 4.20.c y 4.20.d) poseen máximos de intensidad idénticos a los observados en el sustrato de Si (001): un único máximo en el origen en la figura de polos  $\{004\}$  y cuatro máximos simétricos a  $\chi = 45^\circ$  y a  $\phi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$  y  $270^\circ$  en la figura de polos  $\{220\}$ . Esto indica que los planos (400) del Cu-Al-Ni crecen paralelos a los planos (400) del Si (001), mientras que los ángulos polares verifican que la dirección  $[001]$  de la lámina delgada se encuentra paralela a la dirección  $[001]$  del sustrato. Esto corrobora la relación epitaxial  $L2_1(001)[100]//Si(001)[100]$  determinada previamente [97, 98]. Comparando el tamaño de las reflexiones observadas en la Figura 4.20, se observa que las reflexiones del sustrato poseen muy baja dispersión angular, del orden de los  $3^\circ$ , indicativo de la baja mosaicidad y de la calidad cristalina de las obleas de Si (001), mientras que la lámina delgada posee reflexiones con dispersiones  $\sim 15^\circ$ , debido a la presencia de bordes de granos de bajo ángulo [97].



**Figura 4.19:** Barrido en  $\phi$  para  $[2,00\mu\text{m}]S$  de las reflexiones (022) de la fase  $L2_1$  y (022) del sustrato de Si (001).



**Figura 4.20:** Figuras de polos de  $[2,00\mu\text{m}]S$  usando las reflexiones a)  $\{220\}$  y b)  $\{400\}$  del sustrato Si (001) y las reflexiones c)  $\{220\}$  y d)  $\{400\}$  de la fase  $L2_1$  del Cu-Al-Ni.

Kato y colaboradores determinaron las orientaciones epitaxiales más favorables entre un sustrato y un material que se crece sobre éste, basándose en la minimización de la energía de deformación elástica en la interfase entre los dos materiales [99]. Esta energía surge por las diferencias entre los parámetros de red de la lámina delgada

( $a^{ld}$ ) y del sustrato ( $a^s$ ). Para ello definió un parámetro  $\rho$  que es el cociente entre la distancia atómica entre los vecinos más cercanos en los planos (001) del sustrato y de la lámina delgada. Para un sistema compuesto por una lámina delgada de fase FCC y un sustrato FCC:  $\rho = a^{ld}/a^s$ . La relación epitaxial más favorable depende del valor de  $\rho$ . La Tabla 4.4 resume las relaciones epitaxiales más favorables para determinados rangos de  $\rho$  para láminas delgadas FCC y sustratos FCC [99].

Tipo de epitaxialidad	Relación epitaxial	$\rho$
I	(001)[100]//(001)[1 $\bar{1}$ 0]	$\leq 0,794$
II	(110)[1 $\bar{1}$ 2]//(001)[100]	0,794 - 0,866
III	(001)[100]//(001)[100]	0,866 - 1,123
IV	(110)[1 $\bar{1}$ 2]//(001)[1 $\bar{1}$ 0]	1,123 - 1,224
V	(001)[100]//(001)[1 $\bar{1}$ 0]	$\geq 1,224$

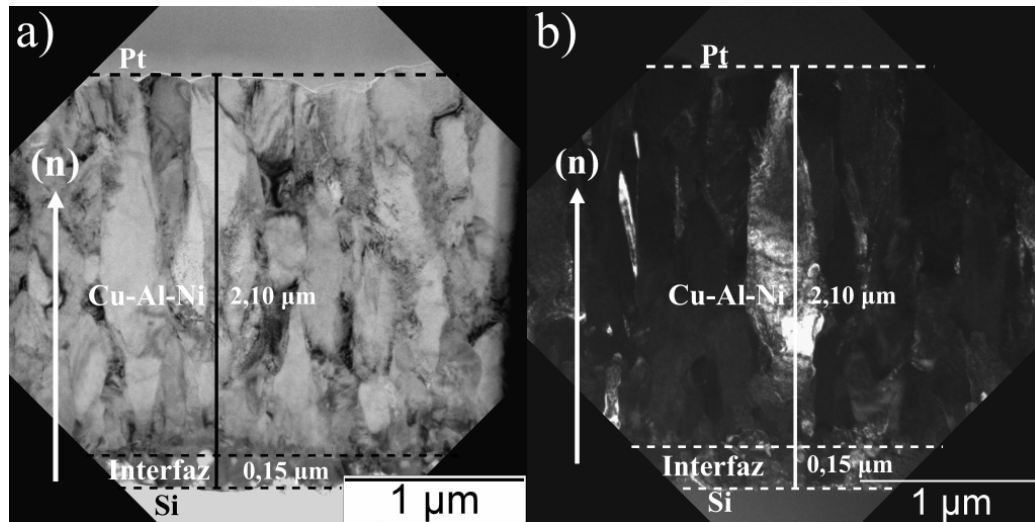
**Tabla 4.4:** Relaciones epitaxiales más favorables según el rango de valores de  $\rho$ . Planos y direcciones a la izquierda de la doble barra corresponden a la lámina, mientras que los ubicados a la derecha corresponden al sustrato.

Dados los parámetros de red de la lámina delgada de Cu-Al-Ni (0,5836 nm) y del Si (0,5430 nm) se obtiene un valor de  $\rho$  de 1,075, por lo que la relación epitaxial más favorable es la III: (001)[100]//(001)[100], la cual coincide con la relación determinada por medio de barrido en  $\phi$ .

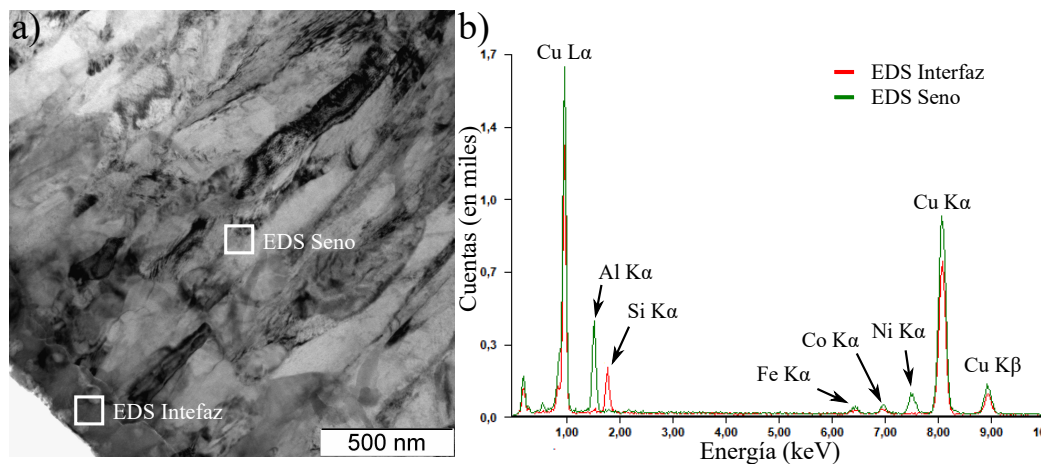
### Microscopía electrónica de transmisión y fuerza atómica

Empleando TEM se analizó la microestructura de [2,25 $\mu$ m]S mediante muestras de perfil preparadas por FIB. La Figura 4.21 muestra las imágenes obtenidas en condición de campo claro y en condición de campo oscuro. La microestructura de la lámina delgada presenta granos columnares que la atraviesan de lado a lado, los cuales poseen anchos de entre 200 y 300 nm. Por otro lado, también se observa la presencia de una capa de 0,15  $\mu$ m sobre el sustrato, que presenta una morfología diferente al resto de la lámina delgada. Se compararon los espectros EDS entre la interfaz y el seno de la lámina delgada. La Figura 4.22.a muestra una imagen TEM en condición de campo claro de [2,25 $\mu$ m]S indicando los sitios en donde se adquirieron los espectros EDS y la Figura 4.22.b compara estos espectros. Se observa que la interfaz está constituida íntegramente por Cu y por Si, probablemente constituyendo siliciuros de cobre. En estudios de crecimiento de láminas de Cu sobre sustratos de Si se reporta la formación de una interfaz de siliciuros de estequiometría Cu<sub>3</sub>Si al crecer a T<sub>S</sub> entre temperatura ambiente y 623 K [98, 100, 101]. La ausencia de Al y Ni, sugiere que la interfaz se forma por difusión del Cu hacia el sustrato, causando cambios en la composición de la lámina

delgada. Esta interfaz constituye una capa muerta que no presenta transformación martensítica. Dado que es un proceso difusivo y por ende, dependiente del tiempo, es de esperar esta capa decrezca al reducir el espesor del Cu-Al-Ni.



**Figura 4.21:** Imágenes TEM de  $[2,25\mu\text{m}]S$  en condición de a) campo claro y b) campo oscuro. (n) marca la dirección de crecimiento.

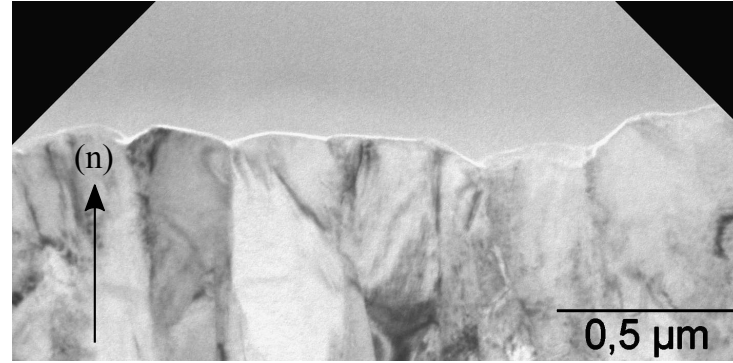


**Figura 4.22:** a) Imagen TEM en condición de campo claro de  $[2,25\mu\text{m}]S$  indicando los sitios en donde se tomaron patrones EDS. b) Espectros EDS de la interfaz y del seno de la lámina delgada.

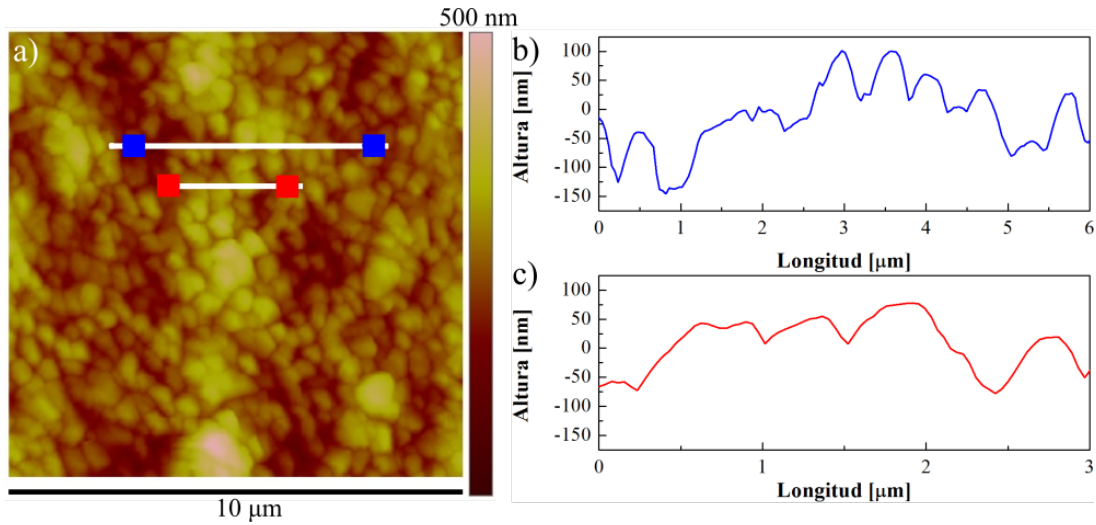
Una ampliación de la Figura 4.21.a en la zona de la superficie de  $[2,25\mu\text{m}]S$  se muestra en la Figura 4.23. Se observa que el ancho de los granos cerca de la superficie se encuentra en el rango 200 - 600 nm y las diferencias del altura entre el centro de éstos y sus bordes oscilan desde unas pocas decenas a un centenar de nm. La presencia de granos observada mediante TEM se correlaciona con la topografía observada mediante AFM (Figura 4.24.a). La imagen AFM de la Figura 4.24.a muestra una morfología de islas similar a la ya observada en láminas crecidas sin y con calentamiento del sustrato.



Por medio de los perfiles de altura de las Figuras 4.24.b y 4.24.c se determinó que estas islas miden entre 300 y 700 nm de ancho y poseen alturas comprendidas entre 40 y 140 nm.



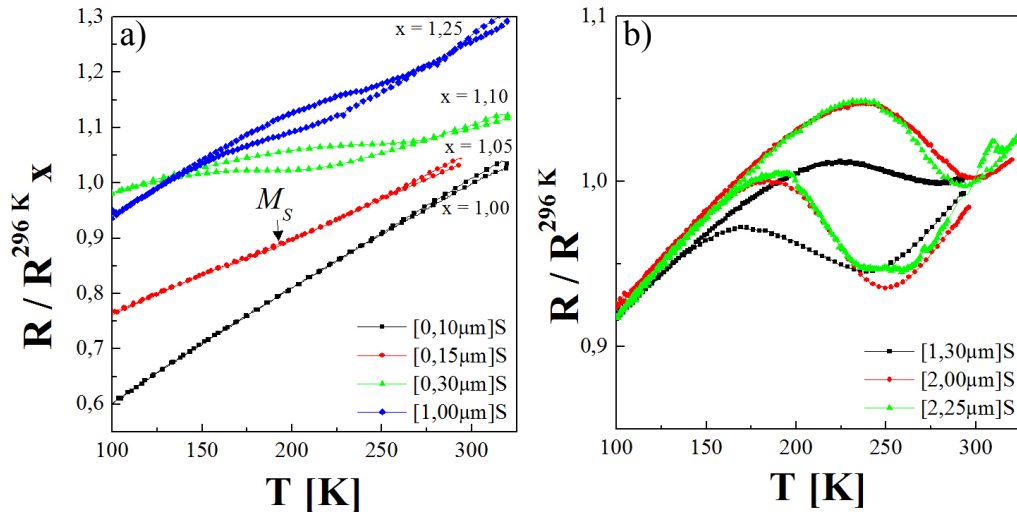
**Figura 4.23:** Imagen TEM de  $[2,25\mu\text{m}]S$  en condición de campo claro en la zona de la superficie. (n) marca la dirección de crecimiento.



**Figura 4.24:** Imagen de AFM (topografía) de  $[2,25\mu\text{m}]S$ . b) Perfil de altura de a) entre las marcas azules. c) Perfil de altura de a) entre las marcas rojas.

### 4.3.2. Transformación martensítica

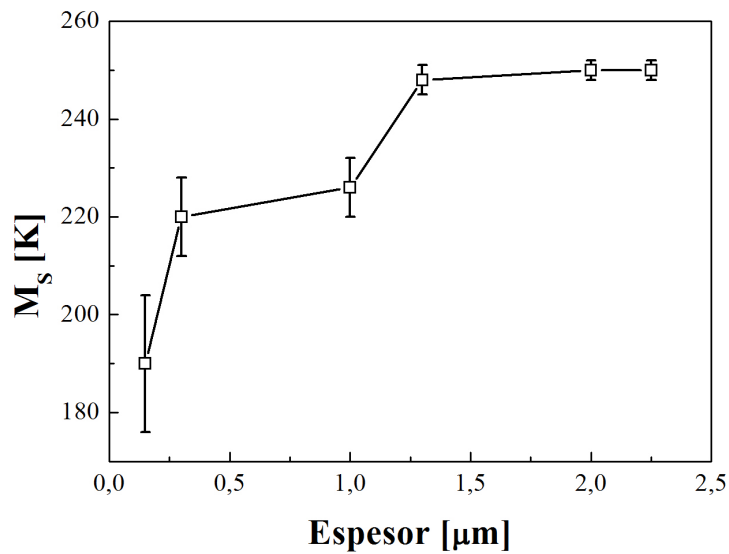
A partir de mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura se evaluó la transformación martensítica. Analizando el comportamiento para los diferentes espesores se busca determinar el efecto del sustrato y de la dimensionalidad. La Figura 4.25 muestra estas mediciones, divididas en dos paneles para una presentación más clara. La Tabla 4.5 resume los valores de  $M_S$  y de histéresis, mientras que la Figura 4.26 representa gráficamente la  $M_S$  en función del espesor de las láminas.



**Figura 4.25:** Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura de a)  $[0,10\mu\text{m}]S$ ,  $[0,15\mu\text{m}]S$ ,  $[0,30\mu\text{m}]S$ ,  $[1,00\mu\text{m}]S$ , b)  $[1,30\mu\text{m}]S$ ,  $[2,00\mu\text{m}]S$  y  $[2,25\mu\text{m}]S$ . Las mediciones fueron divididas en dos paneles para una presentación más clara. El factor  $x$  multiplica las curvas para desplazarlas verticalmente.

Lámina delgada	$M_S$ (K)	Histéresis (K)
$[0,15\mu\text{m}]S$	$190 \pm 14$	-
$[0,30\mu\text{m}]S$	$220 \pm 8$	$44 \pm 4$
$[1,00\mu\text{m}]S$	$226 \pm 6$	$48 \pm 6$
$[1,30\mu\text{m}]S$	$248 \pm 3$	$45 \pm 4$
$[2,00\mu\text{m}]S$	$250 \pm 2$	$50 \pm 3$
$[2,25\mu\text{m}]S$	$250 \pm 2$	$50 \pm 3$

**Tabla 4.5:**  $M_S$  e histéresis de láminas de diferentes espesores crecidas a  $T_S = 563$  K sobre Si (001).



**Figura 4.26:**  $M_S$  en función del espesor.

Los resultados muestran que la transformación martensita, tanto en rangos de temperaturas de transformación como en  $M_S$  e histéresis, están afectadas por la dimensionalidad y las tensiones impuestas por el sustrato.  $[0,15\mu\text{m}]$  muestra una pequeña curvatura a  $\sim 190$  K y  $[0,10\mu\text{m}]$  no presenta evidencia de transformación martensítica. Láminas de espesores menores a  $1,30\mu\text{m}$  presentan amplios rangos de temperatura de transformación y retransformación junto a histéresis asimétricas y saltos reducidos de resistencia. Tal como se mostró en el Capítulo 3, muestras con tamaño de grano aproximado a 30 nm presentan transformación martensítica severamente restringida, similar a la observada en láminas de espesores reducidos. Se observó un comportamiento similar de la  $M_S$  al disminuir el espesor en láminas delgadas de Ni-Ti [89]. Amplios rangos de temperaturas de transformación se observaron en láminas delgadas de Ni-Ti y de Ni-Mn-Sn [90, 92]. La transformación martensítica restringida o incluso impedida puede asociarse a la barrera energética impuesta por el sustrato y a efectos de tamaño, la cual es la energía requerida para deformar la interfase entre la fase austenita y el sustrato. Por lo tanto, se requiere un mayor sobreenfriamiento para inducir la transformación martensítica, lo que implica una menor  $M_S$  y un mayor rango de temperaturas de transformación, lo que se observa gráficamente en la Figura 4.26. Láminas de espesores mayores a  $1,30\mu\text{m}$  presentan transformación martensítica con sus cuatro temperaturas características bien definidas y amplios saltos de resistencia.  $[1,30\mu\text{m}]_S$ ,  $[2,00\mu\text{m}]_S$  y  $[2,25\mu\text{m}]_S$  poseen prácticamente idénticas  $M_S$  e histéresis. El comportamiento para estos espesores se aproxima al que poseen muestras separadas del sustrato, lo que indica que el efecto del sustrato es despreciable y la transformación martensítica está determinada mayormente por efectos asociados a bordes de grano.

Comparando las mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura de las láminas de espesores de entre  $1,30 - 2,25\mu\text{m}$  con las láminas crecidas sobre sustratos monocristalinos a  $T_S = 563$  K empleando lámina de sacrificio de Fe se observa que no existen diferencias en la transformación martensítica. Tanto la histéresis, el rango de transformación como el salto de resistividad son similares, existiendo sólo diferencias en la  $M_S$  producto del efecto en la composición.

A los fines de evaluar el efecto del espesor y del sustrato sobre la transformación martensítica se estimó la barrera energética para nuclear la fase martensítica  $E^{mm}$ . Se utilizó la ecuación 1.12, para ello se requiere determinar el sobreenfriamiento  $\Delta T^{mm}$ :

$$\Delta T^{mm} = M_S - T_0 \quad (4.1)$$

La representación gráfica del sobreenfriamiento se muestra en la Figura 1.4.  $T_0$ , a su vez, se calculó como  $T_0 = \frac{1}{2}(M_S + A_F)$ . Se tomó como  $T_0$  para todos los espesores el correspondiente a  $[2,25\mu\text{m}]_S$ . Esta lámina posee  $M_S = 250$  K y  $A_F = 290$  K, lo que

resulta en  $T_0 = 270$  K. La Tabla 4.6 resume los valores de  $\Delta T^{mm}$  y  $E^{mm}$  obtenidos para las láminas delgadas de espesores mayores a los  $0,15 \mu\text{m}$ .

Lámina delgada	$M_S$ (K)	$\Delta T^{mm}$ (K)	$E^{mm}$ ( $\text{J m}^{-3}$ )
[0,15 $\mu\text{m}$ ]S	190	80	$1,60 \cdot 10^7$
[0,30 $\mu\text{m}$ ]S	220	50	$1,00 \cdot 10^7$
[1,00 $\mu\text{m}$ ]S	226	44	$8,80 \cdot 10^6$
[1,30 $\mu\text{m}$ ]S	248	22	$4,40 \cdot 10^6$
[2,00 $\mu\text{m}$ ]S	250	20	$4,00 \cdot 10^6$
[2,25 $\mu\text{m}$ ]S	250	20	$4,00 \cdot 10^6$

**Tabla 4.6:** Valores de sobreenfriamiento ( $\Delta T^{mm}$ ) y barrera energética ( $E^{mm}$ ) calculados para las láminas delgadas de espesores mayores a los  $0,15 \mu\text{m}$ .

Se observa que el sobreenfriamiento necesario para inducir la transformación martensítica disminuye con el espesor, alcanzando valores de 80 K para [0,15 $\mu\text{m}$ ]. Además, la barrera energética se incrementa en casi un orden de magnitud al reducir el espesor desde los 2,25  $\mu\text{m}$  a los 0,15  $\mu\text{m}$ . Tendencia similar se observó en láminas delgadas de Ni-Ti, en donde la  $M_S$  disminuye desde 80 °C a 10 °C al reducir el espesor de 910 nm a 190 nm [88]. El incremento de la barrera energética está relacionado a la superposición de efectos dimensionales y de términos de energías de deformación elásticas en las interfases austenita-martensita, martensita-martensita y entre la lámina delgada y el sustrato [4, 88]. A medida que disminuye el espesor de las láminas delgadas, los términos energéticos asociados a cambios superficiales adquieren relevancia [4]. El término  $\Delta\gamma_{sf}A_{sf}$  de la Ecuación 1.8 da cuenta del cambio en energía superficial cuando el material cambia de fase,  $\Delta\gamma_{sf}$  para materiales metálicos es usualmente muy chico, alrededor de 1-3  $\text{J m}^{-2}$  [102]. Considerando que el área superficial específica ( $A_{sf}$ ) para láminas delgadas puede aproximarse como  $1/t$ , donde  $t$  es el espesor y tomando  $\Delta\gamma_{sf} = 1 \text{ J m}^{-2}$ , se calculó  $\Delta\gamma_{sf}A_{sf}$  y el sobreenfriamiento necesario para superar esta barrera ( $\Delta T^{sf}$ ), los resultados se muestran en la Tabla 4.7

Puede verse que la contribución del término  $\Delta\gamma_{sf}A_{sf}$  aumenta al disminuir el espesor de la lámina delgada. Para [0,15 $\mu\text{m}$ ]S el término superficial contribuye en  $\sim 67\%$  del total de la barrera energética para la transformación martensítica. En el caso de láminas de espesores mayores a 1,30  $\mu\text{m}$ , el sobreenfriamiento no supera los 4 K. Esto indica que el término que da cuenta los efectos superficiales no contribuye de manera significativa en la barrera energética para la transformación martensítica.

Lámina delgada	$\Delta\gamma_{sf}A_{sf}$ (J m <sup>-3</sup> )	$\Delta T^{sf}$ (K)
[0,10 $\mu$ m]S	1,00 10 <sup>7</sup>	50
[0,15 $\mu$ m]S	6,67 10 <sup>6</sup>	33
[0,30 $\mu$ m]S	3,33 10 <sup>6</sup>	17
[1,00 $\mu$ m]S	1,00 10 <sup>6</sup>	5
[1,30 $\mu$ m]S	7,69 10 <sup>5</sup>	4
[2,00 $\mu$ m]S	5,00 10 <sup>5</sup>	3
[2,25 $\mu$ m]S	4,44 10 <sup>5</sup>	2

**Tabla 4.7:** Valores de  $\Delta\gamma_{sf}A_{sf}$  y  $\Delta T^{sf}$  para [0,10 $\mu$ m]S, [0,15 $\mu$ m]S, [0,30 $\mu$ m]S, [1,00 $\mu$ m]S, [1,30 $\mu$ m]S, [2,00 $\mu$ m]S y [2,25 $\mu$ m]S.

## 4.4. Resumen

En este capítulo se presentó un método para fabricar láminas delgadas de Cu-Al-Ni que poseen transformación martensítica sin requerir de recocidos posteriores. Se crecieron láminas delgadas sobre MgO (001), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) y Si (001) a  $T_S$  entre 503 K y 623 K, empleando láminas de sacrificio de Fe, las cuales son removidas por medio de disolución anódica y permiten obtener láminas delgadas libres del sustrato. Estas láminas delgadas, de naturaleza policristalina, presentan tamaño de grano que aumenta con  $T_S$ . Desde  $\sim 100$  nm para  $T_S$  503 K hasta  $\sim 160$  nm para 593 K. Las láminas presentan fase  $\beta$  con ordenamiento a segundos vecinos L2<sub>1</sub>, y también exhiben partículas micrométricas, en las cuales se encontró fase  $\gamma_2$ . Se observó que láminas crecidas a 503 K no presentan transformación martensítica, pero sí en el intervalo 533 K - 593 K, manifestando un aumento de la  $M_S$  y la histéresis con  $T_S$ . Finalmente, láminas delgadas crecidas a 623 K no presentan transformación martensítica.

Se crecieron láminas delgadas de Cu-Al-Ni de espesores entre 0,10 y 2,25  $\mu$ m sobre sustratos de Si (001) a  $T_S = 563$  K, sin emplear lámina de sacrificio. Éstas están constituidas por granos columnares de fase L2<sub>1</sub> de  $\sim 200$  nm de ancho. Las láminas crecieron de forma epitaxial y la orientación preferencial determinada por medio de XRD es L2<sub>1</sub>(001)[100]//Si(001)[100]. Entre el sustrato y la lámina delgada se detectó la presencia de una interfase constituida por Cu y Si, que surge por interdifusión activada térmicamente por la temperatura del sustrato. Láminas delgadas de espesores menores a 1,30  $\mu$ m poseen transformaciones martensíticas fuertemente impedidas, con amplios rangos de temperaturas de transformación y bajo salto en la resistividad llegando a estar completamente suprimida a espesores de 0,10  $\mu$ m. Láminas delgadas de espesores mayores a 1,30  $\mu$ m presentan temperaturas de transformación martensítica similares a las observadas en láminas delgadas crecidas en caliente y luego separadas del sustrato. La  $M_S$  disminuye con el espesor. Cálculos de la barrera energética para la transformación martensítica muestran que ésta es inversamente proporcional al espesor

y que el sobreenfriamiento asociado es de 80 K para espesores de 0,15  $\mu\text{m}$ .

Comparando espesores similares y para una misma  $T_S$  no se encontraron diferencias en la transformación martensítica de láminas delgadas policristalinas sin orientación cristalina preferencial y láminas de granos columnares con borde de bajo ángulo y textura.

## Capítulo 5

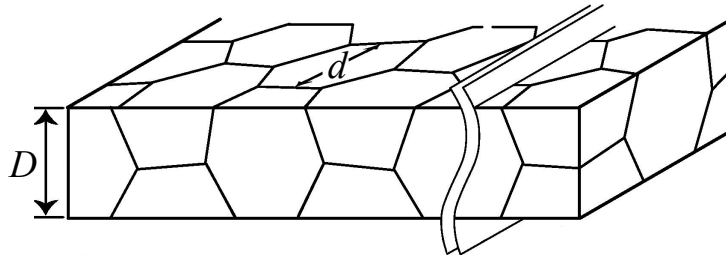
# Láminas delgadas crecidas a altas temperaturas

### 5.1. Introducción

El crecimiento de láminas delgadas de Cu-Al-Ni sin calentamiento intencional del sustrato permite obtener láminas delgadas de tamaño de grano  $\sim 30$  nm. Recocidos a temperaturas mayores a 563 K producen la recristalización de la fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$ . Estas láminas poseen transformaciones martensíticas con rangos de temperatura de transformación muy amplios, saltos de resistencia eléctrica muy pequeños y temperaturas características difíciles de definir. Esto indica que la transformación martensítica es incompleta, dando cuenta de una reducida fracción transformada. Si el sustrato es calentado a temperaturas entre 533 K y 623 K durante el crecimiento se obtienen láminas delgadas con tamaños de grano de hasta 160 nm de fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$ , por lo que no se requieren recocidos posteriores. Estas láminas poseen temperaturas características definidas, junto a saltos de resistencia eléctrica apreciables. La reducción en el rango de temperaturas de transformación y de la histéresis se debe a efectos de tamaño de grano. Granos de tamaños muy pequeños estabilizan la fase austenítica al tiempo que incrementan la barrera energética para nuclear y crecer la fase martensítica [3]. Visto que el incremento de  $T_S$  involucra tamaños de granos mayores y mejoras en la transformación martensítica, se evaluó la posibilidad de crecer a  $T_S$  mayores. Esto favorece la difusión de forma tal que incluso el empleo de láminas de sacrificio resulta infructuoso. Los átomos constituyentes del sustrato, lámina de sacrificio y de la lámina de Cu-Al-Ni interdifunden, afectando la composición e imposibilitando la obtención de láminas delgadas libres del sustrato. Una posible alternativa es emplear grafito pirolítico altamente orientado (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, HOPG) cuya naturaleza laminar permite crecer láminas delgadas a  $T_S$  elevadas y removerlas del resto del sustrato fácilmente. Experiencias previas en láminas delgadas de Cu-Zn-Al mostraron que

empleando  $T_S = 823$  K se obtienen tamaños de grano micrométricos [61].

Microestructuras en donde el tamaño de grano ( $d$ ) es similar o incluso mayor que las dimensiones ( $D$ ) de la aleación ( $d \geq D$ ), tal como el espesor de una lámina delgada o el diámetro de un alambre o pilar, han atraído considerable interés en los últimos años [20, 21, 77]. Generalmente el efecto del tamaño de grano en la transformación martensítica ha sido estudiado en muestras en las que  $D$  es considerablemente mayor a  $d$  ( $d/D \ll 1$ ) [4]. Cuando la relación  $d/D \sim 1$ , la densidad de bordes de grano es baja y las triples juntas están prácticamente ausentes, por lo que las tensiones surgidas en las interfases austenita - martensita poseen pocos lugares para acomodarse, experimentando relajación superficial [21]. Una representación pictórica de una lámina con microestructura del tipo  $d/D \sim 1$  se muestra en la Figura 5.1 [47]. Se observa claramente que uno o dos granos son suficientes para abarcar por completo el espesor de la lámina. Tanto la densidad de bordes de grano como de triple juntas es reducida, en comparación con un material del tipo  $d/D \ll 1$ .



**Figura 5.1:** Representación esquemática del perfil de láminas delgadas en las que  $d$  es comparable a  $D$  [47].

Alambres y chapas de Cu-Al-Mn con  $d/D > 4$  presentan deformaciones completamente reversibles de hasta 10 % en ciclos pseudoelásticos [47, 103]. En particular, cuando el tamaño de grano supera el diámetro de los microalambres se llega a un estado oligocristalino, también llamado tipo bambú, en donde el comportamiento mecánico del material es próximo al de un monocristal [21, 46]. Ensayos de compresión de micropilares monocristalinos de Cu-Al-Ni presentan deformaciones reversibles de 7 % por más 1000 ciclos de compresión [32] y se observa que la tensión crítica para el comienzo del ciclo pseudoelástico aumenta al disminuir el tamaño de los pilares [44]. Tanto disminuir la fragilidad del material como aumentar el número de ciclos de operación de actuación al maximizar la relación  $d/D$  mientras se lleva a cabo un control de la textura es relevante en el diseño de dispositivos MEMS, lo cual permitiría desarrollar dispositivos de mayor confiabilidad y mayor vida útil [81].

En este Capítulo se crecieron láminas delgadas de Cu-Al-Ni de  $6 \mu\text{m}$  de espesor a partir del blanco A1 sobre sustratos HOPG (0001) de  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  a  $T_S = 873$  K.



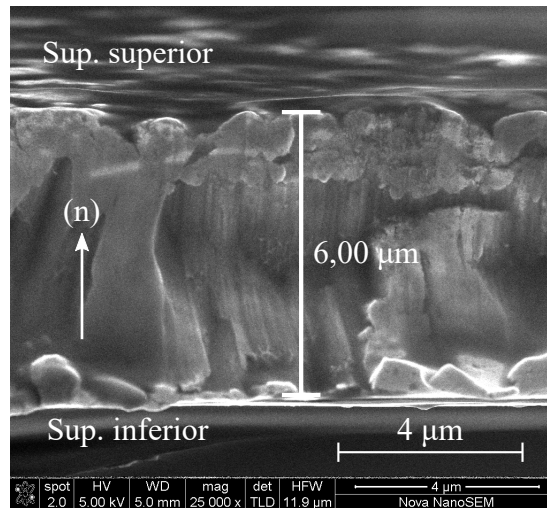
Terminado el proceso de crecimiento se dejan enfriar en vacío. El crecimiento de láminas delgadas a  $T_S$  mayores a 723 K favorece la difusión lo que produce la descomposición de la fase  $\beta$  en las fases de equilibrio  $\alpha$  y  $\gamma_2$  [2, 18]. En consecuencia, se requiere de recocidos a 1123 K para redissolver estas fases, seguidos de temple para retener la fase  $\beta$  a temperatura ambiente [18]. Dado esto, luego del crecimiento se encapsuló la lámina delgada en cuarzo bajo atmósfera de Ar y se la recoció a 1123 K durante 30 minutos seguida de temple en agua con hielo. Luego, se cortó la lámina delgada en porciones de 1 mm x 5 mm. Se seleccionaron cuatro de estas porciones, las que se las nombró Lámina A, Lámina B, Lámina C y Lámina D. Estos procedimientos se realizaron con el objetivo de analizar la microestructura y la transformación martensítica de láminas delgadas obtenidas a  $T_S$  altas. Se comparará con el comportamiento de láminas delgadas de tamaños de grano  $\sim 30$  nm y  $\sim 100 - 160$  nm, determinando el efecto de los bordes de grano. Dado que el proceso de recocido y temple produce óxidos en la superficie de las láminas, se estudió la composición de éstos mediante XPS. El efecto del óxido en la transformación martensítica se determinó a partir de mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura al comparar la lámina con y sin óxidos, los cuales se removieron mediante un cañón de  $\text{Ar}^+$ . Por otro lado, se analizó el efecto de tratamientos térmicos a 473 K sobre la transformación martensítica, efectos que pueden estar asociados a modificaciones en el ordenamiento a segundos vecinos [94].

## 5.2. Microestructura y transformación martensítica

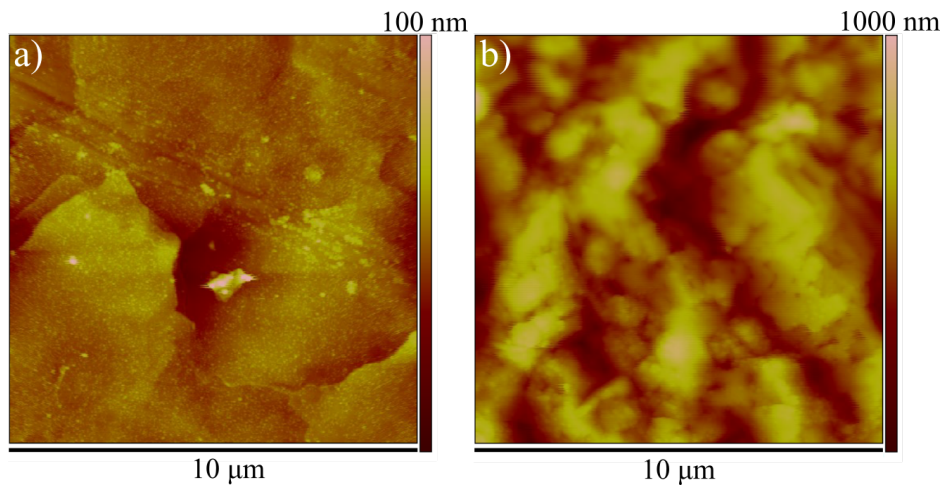
Las láminas delgadas fueron crecidas durante 2 horas. La Figura 5.2 muestra una imagen del perfil de la Lámina A. La lámina delgada posee  $\sim 6$   $\mu\text{m}$  de espesor, lo que resulta en una velocidad de crecimiento de 50 nm/min. La superficie superior, es decir, la superficie de la lámina de cara al blanco, presenta un aspecto muy rugoso. A lo largo del perfil, no se logran determinar bordes de grano.

Mediante imágenes de topografía obtenidas por medio de microscopía AFM se midió la rugosidad de las láminas delgadas obtenidas. La Figura 5.3.a corresponde a la superficie inferior, es decir, la superficie que queda en contacto con el sustrato, mientras que la Figura 5.3.b corresponde a la superficie superior. Se observa que la cara inferior presenta una superficie lisa. La escasa rugosidad de esta superficie es heredada de la superficie lisa del sustrato. Sin embargo, la cara superior presenta una alta rugosidad con zonas que sobresalen en varias centenas de nanómetros. La Figura 5.4 muestra los histogramas de altura de pico obtenidos a partir de las imágenes de la Figura 5.3.

El valor  $R_q$  de la superficie superior es de 265 nm, el cual es considerablemente mayor al de la superficie inferior. Altas rugosidades afectan la transformación martensítica en

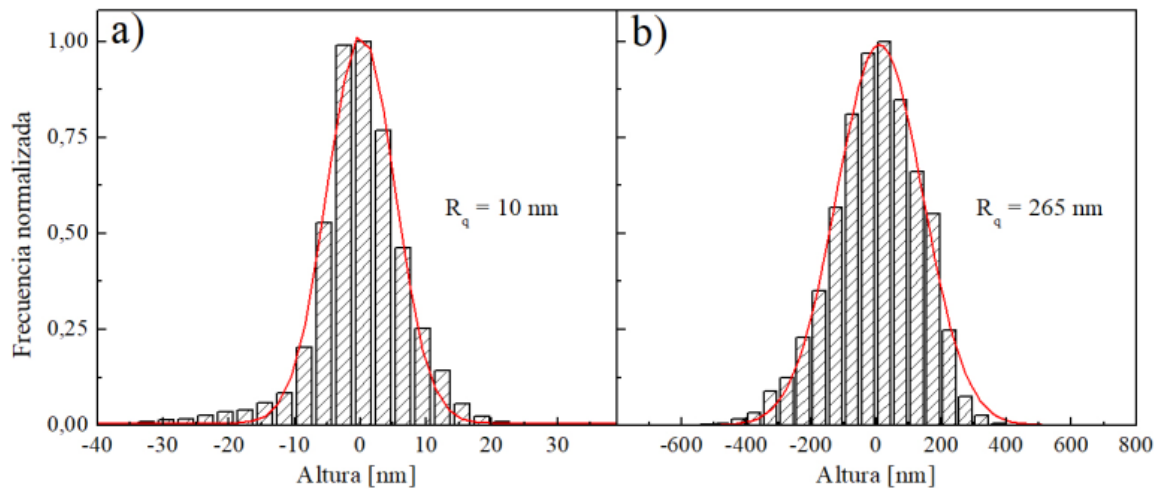


**Figura 5.2:** Imagen SEM del perfil de la Lámina A.



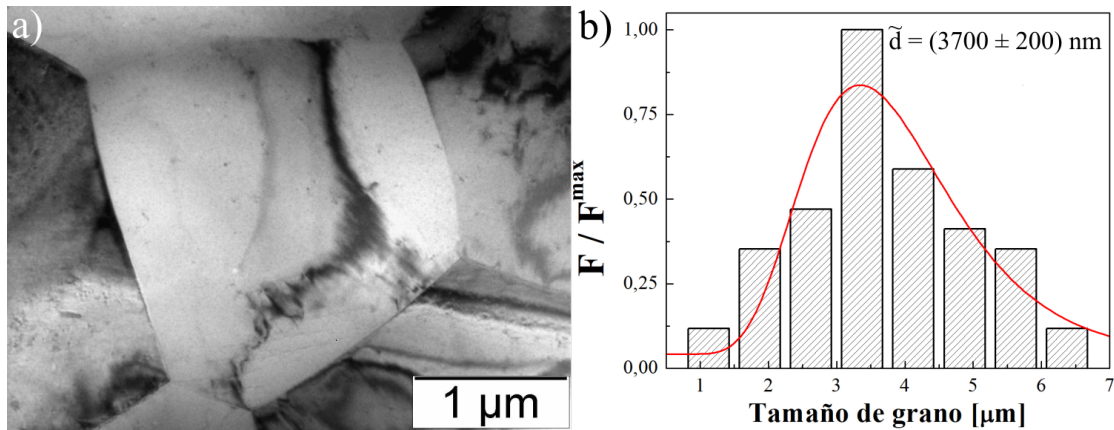
**Figura 5.3:** Imágenes AFM (topografía) de la Lámina A. a) Superficie inferior. b) Superficie superior.

muestras de dimensión  $D < 100 \mu\text{m}$ . Ueland y Schuh mostraron que alambres de Cu-Zn-Al de  $65 \mu\text{m}$  de diámetro presentan menor histéresis y mayor elongación en ensayos pseudoelásticos cuando éstos poseen menor rugosidad [58]. Esto se debe a que una alta rugosidad presenta un mayor número de obstáculos para el movimiento de la interfase austenita-martensita [58].



**Figura 5.4:** Histogramas de altura de pico, ajustados por medio de funciones gaussianas de la Lámina A. a) Superficie inferior. b) Superficie superior.

En base al trabajo de Domenichini y colaboradores, se esperan granos de tamaños micrométricos [61]. Para determinar que efectivamente se obtuvieron tamaños de grano micrométricos, se estudiaron estas láminas por medio de microscopía TEM. La Figura 5.5.a muestra una imagen TEM en condición de campo claro de la Lámina A vista de frente, mostrando un grano de  $\sim 3 \mu\text{m}$ , el cual posee una escala similar al espesor de las láminas delgadas.

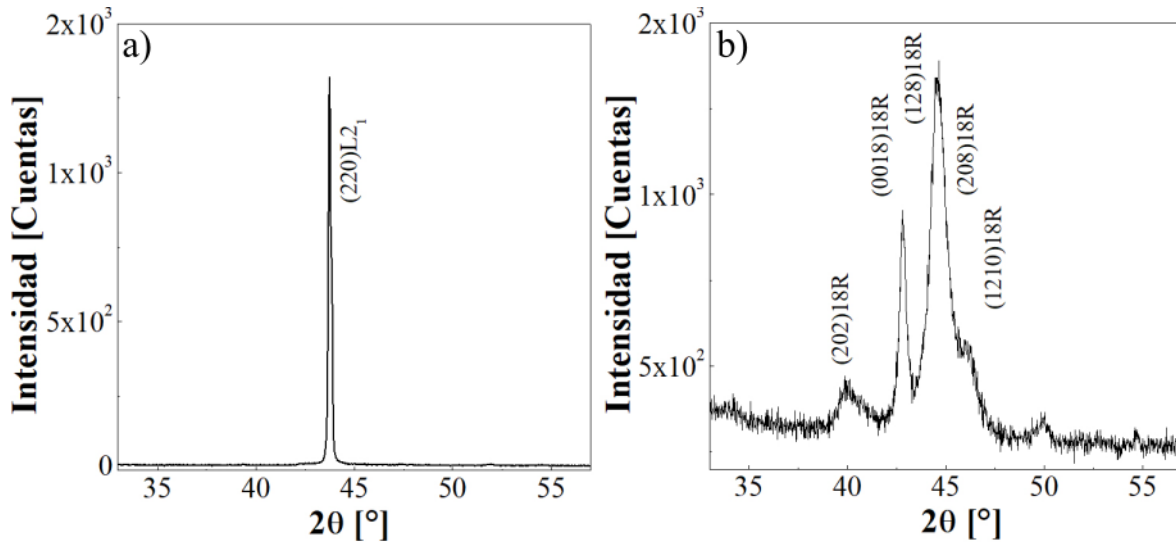


**Figura 5.5:** a) Imagen TEM en condición de campo claro de la Lámina A. b) Histograma de tamaño de granos de la Lámina A.

Los histogramas fueron construidos a partir de la medición de más de 60 granos obtenidos desde múltiples imágenes TEM en condición en campo claro y campo oscuro. A partir del ajuste, por medio de una función log-normal, se determinó la mediana de tamaño de grano  $\tilde{d} \sim 3700 \text{ nm}$  ( $3,7 \mu\text{m}$ ). El tamaño de grano obtenido es dos órdenes de magnitud mayor al que exhiben láminas delgadas crecidas sin calentamiento intencional del sustrato y aproximadamente un orden de magnitud mayor que las crecidas a  $T_S$ .

intermedias. Sabiendo que  $d = 3,7 \mu\text{m}$  y que  $D = 6 \mu\text{m}$ , se obtiene que la relación  $d/D = 0,6$ , lo que implica que uno o dos granos son suficientes para abarcar todo el espesor de las láminas delgadas, disminuyendo la densidad volumétrica de bordes de grano y el número de triple juntas.

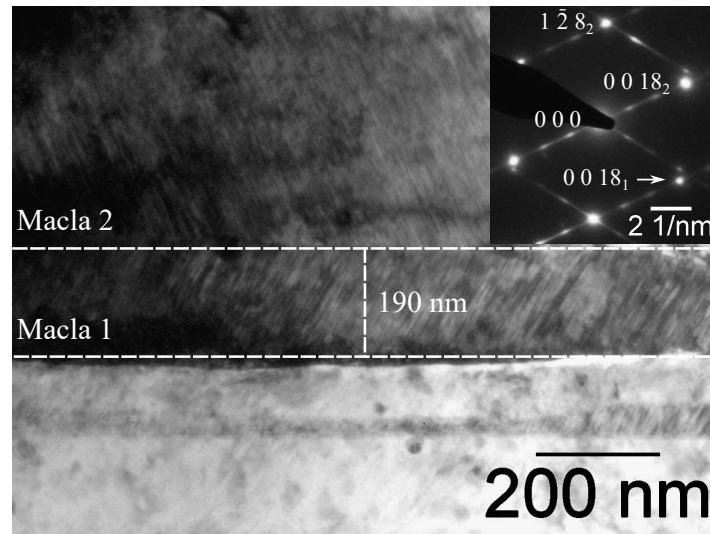
El análisis de las fases presentes en láminas delgadas crecidas sobre HOPG (0001) se realizó por medio de difracción de rayos X. La Figura 5.6 muestra los patrones XRD a temperatura ambiente de las Láminas A y B. Lámina A presenta un único pico a  $\sim 43,8^\circ$ , el cual corresponde a la reflexión (220) de la fase austenítica  $L_{21}$ , indicando que la lámina delgada crece con la dirección  $[220]_{L_{21}}$  paralela a la dirección  $[0001]_{\text{HOPG}}$ , indicando una fuerte orientación cristalina preferencial. El reducido ancho del pico está en concordancia con el tamaño micrométrico de los granos: la fórmula de Scherrer establece que el tamaño de cristalitas es inversamente proporcional al ancho de pico [74]. La Lámina B, en cambio, posee múltiples picos, asociados a la fase martensítica 18R, la cual es la fase martensítica esperada dada la composición nominal del blanco (Ver Figura 2.3). Estas mediciones muestran que la Lámina A se encuentra en estado austenítico, mientras que la Lámina B está en estado martensítico. Pequeñas variaciones en la composición, las cuales surgen por leves diferencias en la posición en el plano X-Y respecto del plasma, dan lugar a grandes cambios en la  $M_S$  [30, 60].



**Figura 5.6:** Patrones XRD a temperatura ambiente de a) Lámina A, indexado según fase  $\beta$  con estructura  $L_{21}$ . b) Lámina B, indexado según fase martensítica 18R.

Dada la presencia de fase martensítica 18R en la Lámina B, se estudió por medio de microscopía TEM la microestructura. Se determinó la morfología de esta fase y empleando patrones de difracción de electrones se constató que efectivamente la fase martensítica obtenida es la fase 18R, como se muestra en la Figura 5.7.

La imagen muestra dos placas de fase martensítica, con múltiples fallas de apila-

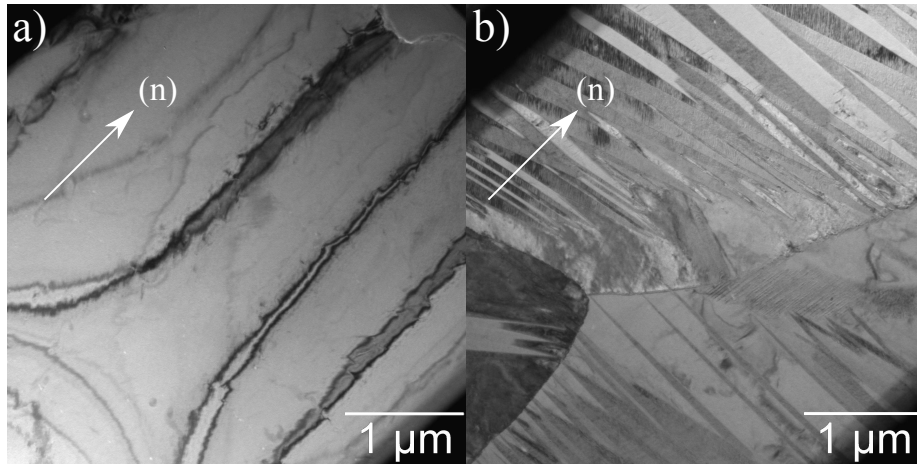


**Figura 5.7:** Imagen TEM en condición de campo claro de la Lámina B. El inserto corresponde a un patrón de difracción de electrones en eje de zona  $[2\bar{1}0]$  de la fase martensítica 18R. El patrón fue tomado abarcando la interfaz entre las dos maclas y los subíndices se refieren a la Macla 1 y Macla 2.

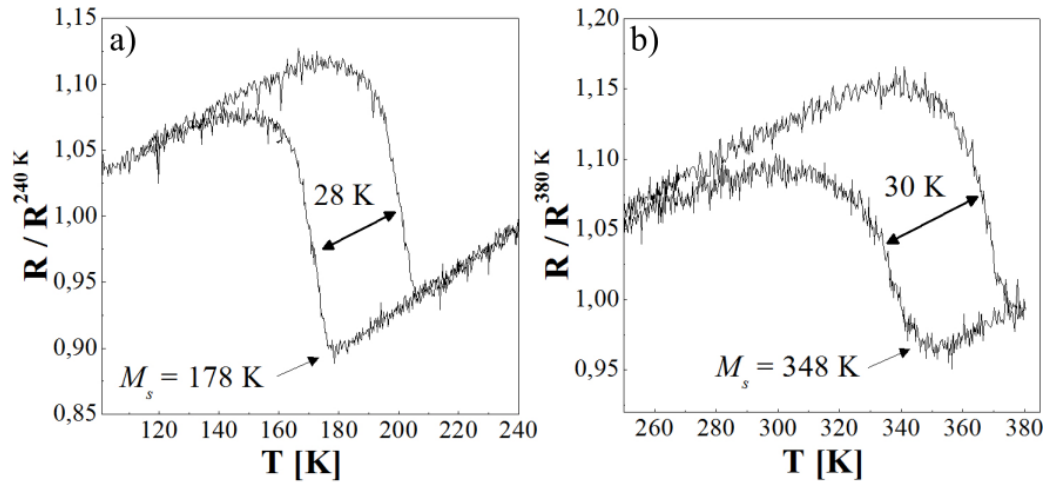
mientos, relacionadas por medio de un plano de macla. La macla del centro posee un espesor de  $\sim 190$  nm, por lo que cada grano micrométrico puede acomodar múltiples placas de fase martensítica 18R. El patrón de difracción muestra que ambas maclas están constituidas por fase martensita 18R, estando el eje de zona  $[2\bar{1}0]$  paralelo a la normal. La fase martensita determinada por TEM está en concordancia con el patrón XRD de la Figura 5.6.b. Mediante la observación por medio de microscopía TEM de cortes transversales de las láminas, las cuales se preparan empleando un equipo FIB, se analizó la microestructura a lo largo del ancho de estas muestras. Las imágenes obtenidas pertenecientes a las Láminas A y B se muestran en la Figura 5.8. La Lámina A presenta un único grano de fase  $\beta$  con estructura  $L2_1$  que atraviesa la totalidad del espesor de la lámina y las diferencias de contraste son producto de variaciones en la inclinación de la muestra debido a deformaciones locales [71]. Por otro lado, la Lámina B exhibe unos pocos granos micrométricos y se observa que dos granos abarcan todo el espesor. Estos granos están constituidos por múltiples placas de martensita 18R de  $\approx 200$  nm de grosor. En resumen, estas láminas de espesor  $\sim 6 \mu\text{m}$  poseen granos de mediana  $3,7 \mu$  ( $d/D \sim 0,6$ ). La microestructura es descrita esquemáticamente en la Figura 5.1.

Se estudió la transformación martensítica de las Láminas A y B a partir de mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura, determinándose la  $M_S$  y la histéresis. Estas mediciones se muestran en la Figura 5.9.

La Lámina A posee una  $M_S = 178$  K, lo que explica el estado austenítico a temperatura ambiente, mientras que la  $M_S$  de la Lámina B es 348 K, por lo que a temperatura ambiente se encuentra en estado martensítico. Como ya se mencionó, esto surge por



**Figura 5.8:** Imágenes TEM en condición de campo claro de perfil de a) Lámina A. b) Lámina B. (n) marca la dirección de crecimiento.

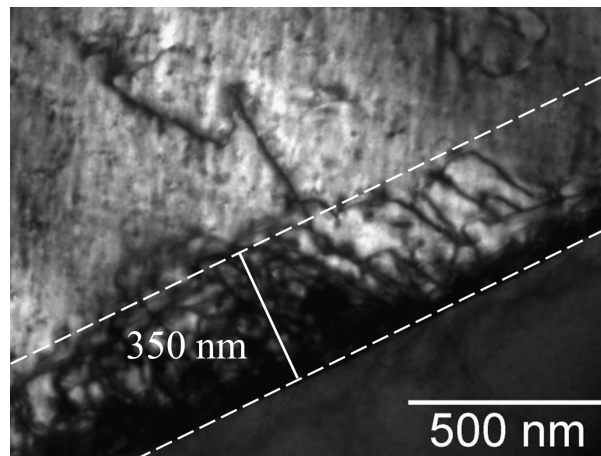


**Figura 5.9:** Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura a) Lámina A. b) Lámina B.

ligeras variaciones en la posición del sustrato respecto del blanco en el plano X-Y [60]. Cambios en 1 wt % en Al en la composición pueden producir variaciones de hasta  $\sim 170$  K en la  $M_s$  [30]. La histéresis de ambas láminas es  $\sim 30$  K, estando en el rango 27 - 30 K, es decir, el ancho de histéresis es el esperado para muestras policristalinas y masivas de Cu-Al-Ni de tamaño de grano de entre 3 y 10  $\mu\text{m}$  [13]. Comparando con las láminas crecidas sin calentamiento intencional del sustrato y a  $T_s$  intermedias, estas láminas poseen menor rango de temperaturas de transformación y un mayor salto de resistencia, lo cual es indicativo de que una mayor fracción del volumen de la lámina delgada es capaz de transformar martensíticamente [2]. Además, la histéresis es 20 K menor que la encontrada en láminas crecidas a  $T_s$  mayores a 563 K, sin embargo, es mayor que la histéresis que exhiben aleaciones monocristalinas de Cu-Al-Ni, la cual es de  $\sim 10$  K [13].

El sobreenfriamiento ( $\Delta T^{mm}$ ) alrededor de  $T_0$  requerido para inducir térmicamente la transformación martensítica puede calcularse como  $\Delta h/2$ , y empleando la Ecuación 1.12, se calcula la barrera energética asociada a la transformación ( $E^{mm}$ ), tomando  $\Delta S^{L21 \rightarrow 18R} = 2 \times 10^5 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$  [52]. Para muestras masivas de aleaciones de base Cu con tamaño de grano micrométrico,  $\Delta h/2$  tiende a  $\approx 5 \text{ K}$  [13], por lo que la barrera energética  $E^{mm-masivas} \approx 1 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$ . Para láminas de  $\tilde{d} = 3,7 \mu\text{m}$  con  $\Delta h/2 \approx 15 \text{ K}$ ,  $E^{mm-lamina} \approx 3 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$ . Esta barrera energética es ligeramente mayor a la calculada en muestras masivas, pero mucho menor a la correspondiente a muestras con tamaño nanométrico ( $\approx 1,6 \times 10^7 \text{ J m}^{-3}$ ).

La Roca y colaboradores analizaron la evolución de la histéresis en muestras policristalinas de aleaciones de base Cu de tamaños de grano entre 3 y 100  $\mu\text{m}$  [13]. Para  $d > 3 \mu\text{m}$   $\Delta h$  es inversamente proporcional a  $d$ . Esta relación se debe al incremento proporcional de los efectos disipativos al disminuir el tamaño de grano. La interacción de interfases austenita - martensita con los bordes de grano produce una región rica en dislocaciones a ambos lados de los bordes de grano de grosor de  $\sim 300 \text{ nm}$ . Similar situación se encontró en la Lámina A luego de ser ciclada térmicamente entre temperatura de nitrógeno líquido y temperatura ambiente. La Figura 5.10 muestra una imagen TEM en condición de campo claro de la Lámina A, en cercanías de un borde de grano. Se observa una zona de alta densidad de dislocaciones de  $\sim 350 \text{ nm}$  de ancho, en concordancia con el mecanismo propuesto en [13]. Sin embargo, en láminas delgadas, una fracción de la barrera energética para la transformación martensítica se debe a efectos de superficie en lugar de efectos de bordes de grano. Considerando los granos columnares como cilindros de radio = 2  $\mu\text{m}$  y de altura = 6  $\mu\text{m}$ , se encuentra que la superficie considerada como borde de grano disminuye al 76 % cuanto éstos logran atravesar de lado a lado la lámina delgada. El 24 % restante pertenece a las tapas del cilindro, las cuales constituyen parte de la superficie de la lámina.

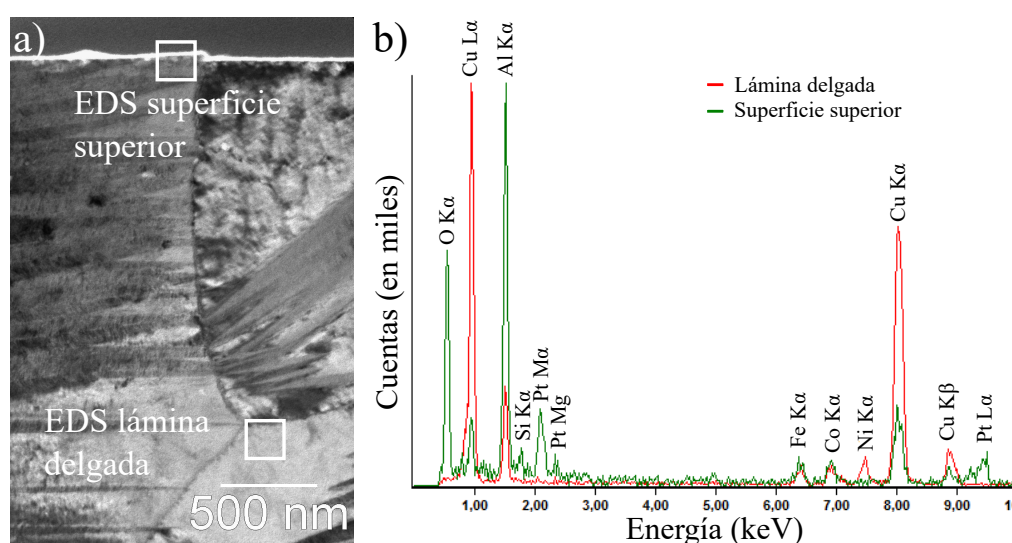


**Figura 5.10:** Imagen TEM en condición de campo claro de Lámina A luego de varios ciclados térmicos.



### 5.3. Análisis de los óxidos superficiales

El recocido a temperaturas superiores a 1123 K y temple en agua con hielo, produce la oxidación de las superficies de las láminas. La Figura 5.11.a muestra una imagen TEM en condición de campo claro del perfil de la Lámina B, en la cual se observa una capa de  $\sim 10$  nm de espesor de óxido superficial. En la Figura 5.11.b se muestra el espectro EDS de esta capa superficial, la cual está constituida prácticamente por Al y O. Esto indica que esta capa está formada por óxidos de Al, probablemente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La presencia de Pt se debe a que constituye la capa empleada para proteger la lámina del efecto destructivo del haz de iones de Ga en el proceso de corte y afinado por FIB.

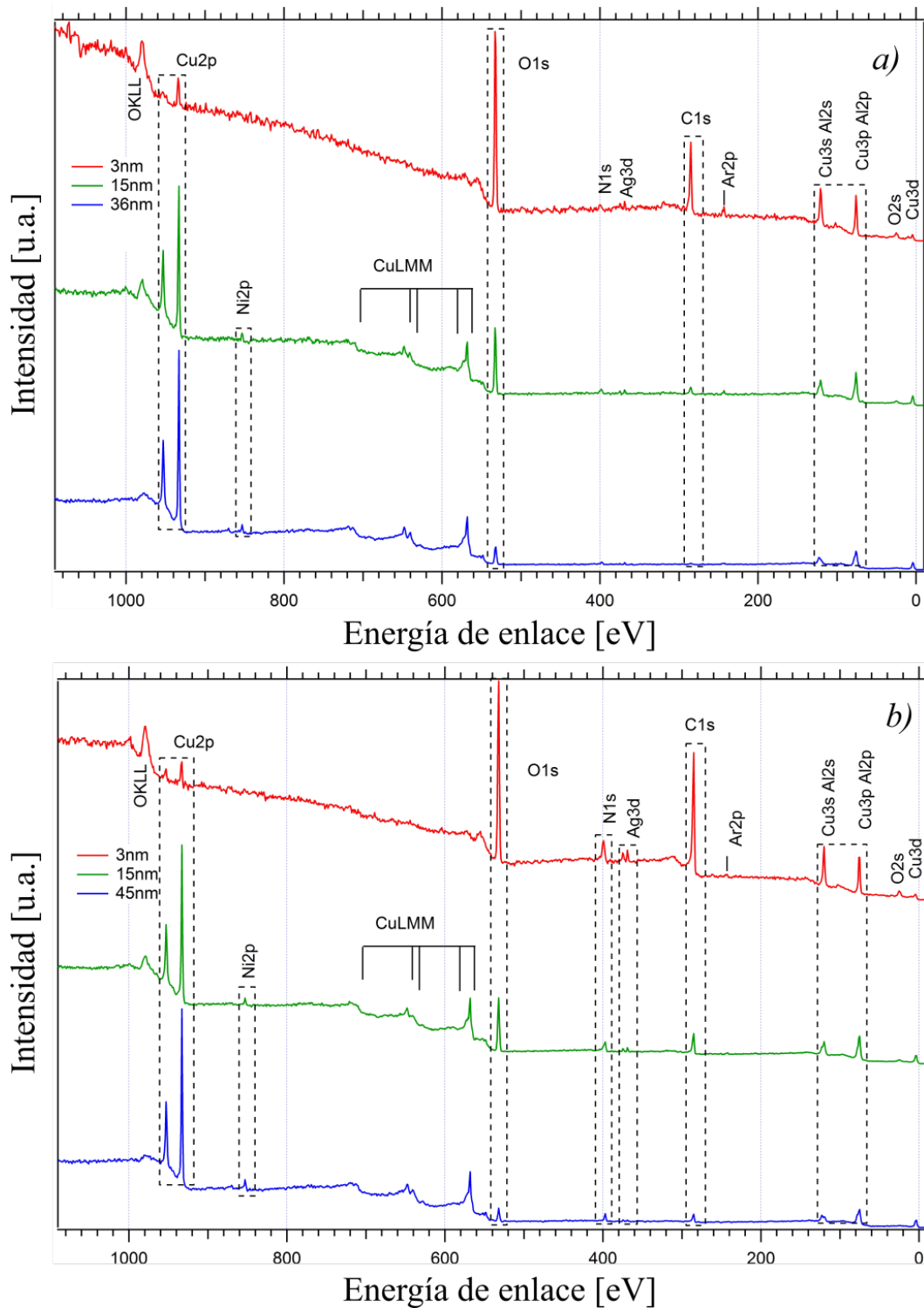


**Figura 5.11:** a) Imagen TEM en condición de campo claro del perfil de Lámina B. Los recuadros marcan los sitios donde se realizó EDS. b) Espectros EDS de la superficie superior y de la lámina delgada.

Se analizó la composición química superficial mediante espectros XPS a diferentes profundidades de la Lámina B. Se removió material empleando iones de  $\text{Ar}^+$  acelerados a 3 keV. La Figura 5.12 muestra la secuencia para diferentes profundidades de espectros XPS correspondientes a para la superficie superior (a) e inferior (b). Si no se remueve material (no se muestra en la Figura 5.12) los espectros muestran componentes relacionados a Cu2p, Ni2p, O1s, N1s, Ag3d (Ag es un residuo de los contactos eléctricos), C1s, Al2s (superpuesto con Cu3s) y Al2p (superpuesto con Cu3p). Después de limpiar la superficie ( $\approx 2-3$  nm en profundidad), los espectros de ambos lados muestran picos correspondientes a Cu2p, O1s, C1s, Al2s y Al2p. Los componentes de Al pueden atribuirse principalmente a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [104]. Los espectros a  $\approx 15$  nm de profundidad muestran un incremento de las componentes asociadas a Cu2p y Ni2p, y una reducción de las componentes asociadas a C1s y O1s, de acuerdo con lo observado por medio de EDS (Figura 5.11). Finalmente, a profundidades de  $\approx 36$  nm y 45 nm para las superficies superior e inferior, respectivamente, los componentes asociados a O1s y N1s persisten,

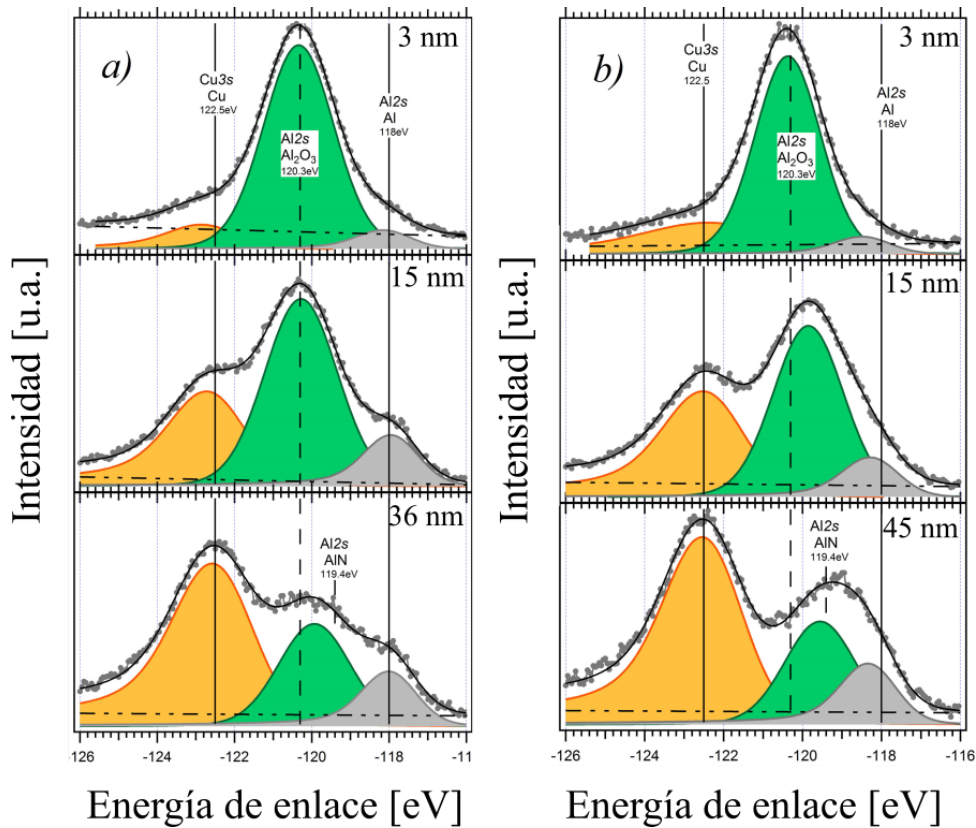


lo que indica la presencia de impurezas relacionadas con óxidos y nitruros en el seno de la lámina. Éstas pueden haberse originado durante el proceso de pulverización catódica, debido a presencia de impurezas en la cámara de vacío.



**Figura 5.12:** Espectros XPS de la Lámina B, tomados a diferentes profundidades, de las superficies a) superior y b) inferior. Las superficies fueron erosionadas por medio de  $\text{Ar}^+$  (3 keV).

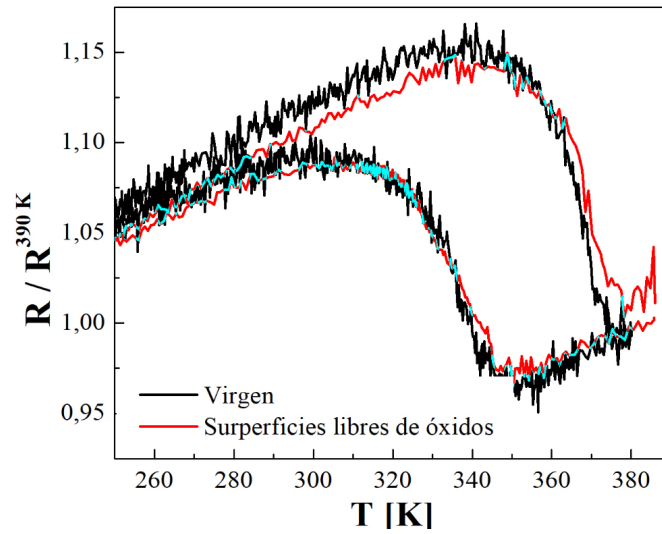
Por otro lado, la Figura 5.13 muestra los espectros XPS entre -126 y -116 eV, en donde los picos Al2s y Cu3p fueron ajustados mediante funciones de Voigt sumadas a un fondo del tipo Shirley. Las superficies (profundidad de 3 nm) muestran un componente mayoritario relacionado al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una energía de enlace (BE) = 120,3 eV y un componente minoritario relacionado con Al metálico con BE = 118 eV. El pico correspondiente a Cu3s se observa a BE = 122,5 eV. Profundidades de  $\approx 15$  nm y mayores muestran un incremento de los componentes metálicos de Al y Cu. A profundidades de 36 nm y 45 nm para las superficies superior e inferior, respectivamente, se observa un corrimiento a menores BE del componente relacionado a Al2s, compatible con la presencia de AlN, cuyo BE  $\approx 119,4$  eV.



**Figura 5.13:** Espectros XPS de la Lámina B de los picos Al2s y Cu3s, de las superficies a) superior e b) inferior. Las superficies fueron erosionadas por medio de  $\text{Ar}^+$  (3 keV).

Se comparó la transformación martensítica antes y después del proceso de erosión por medio de  $\text{Ar}^+$ , empleando mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura. La Figura 5.14 muestra los resultados.

No se observan diferencias entre ambas mediciones, indicando que los óxidos superficiales no presentan una contribución apreciable a la transformación martensítica en láminas delgadas de Cu-Al-Ni de pocos  $\mu\text{m}$  de espesor. Considerando que el área superficial específica ( $A_{sf}$ ) para láminas delgadas libres del sustrato puede aproximarse como  $2/D$ , donde  $D$  es el espesor y tomando  $\Delta\gamma_{sf} = 1 \text{ J m}^{-2}$  [102], se calculó  $\Delta\gamma_{sf} A_{sf}$ ,



**Figura 5.14:** Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura de la lámina B antes y después de remover los óxidos superficiales mediante erosión con  $\text{Ar}^+$ .

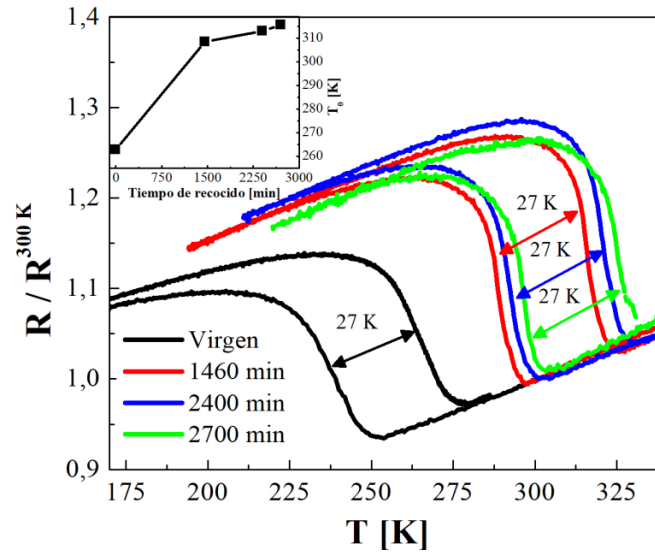
el cual es de  $4 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$ . Este valor es un orden de magnitud menor que la barrera energética total ( $3 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$ ). La contribución superficial al sobreenfriamiento requerido para sobrepasar la barrera energética es de  $\approx 2 \text{ K}$ .

## 5.4. Recocidos a bajas temperaturas

La estructura cristalina de las fases austenítica y martensítica en Cu-Al-Ni puede modificarse por medio de tratamientos térmicos, ya sea variando la velocidad de enfriamiento (al templar) o mediante recocidos a diferentes temperaturas [22, 95, 105]. En particular, se introduce desorden en las aleaciones al recocer a temperaturas mayores a 1073 K y templar. Por medio de recocidos a temperaturas inferiores a 473 K se promueve el proceso de ordenamiento atómico sin involucrar la precipitación de fases estables. El orden afecta fuertemente la transformación martensítica, por lo que el control del orden en aleaciones que han sido sometidas a procedimientos de recocido y temple es crucial para garantizar el comportamiento adecuado de las láminas delgadas [105].

Se sometió a las láminas delgadas crecidas sobre HOPG (0001) a recocidos a 473 K en aire por tiempos de hasta 2700 minutos. Es importante recalcar que recocidos a 473 K no involucran la precipitación de fases estables tales como fase  $\alpha$  y  $\gamma_2$ , tal como se observó en el Capítulo 3 [22, 48]. A partir de mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura, se identificaron dos tipos diferentes de comportamiento frente a recocidos a bajas temperaturas. El primer tipo de comportamiento identificado se muestra en la Figura 5.15.

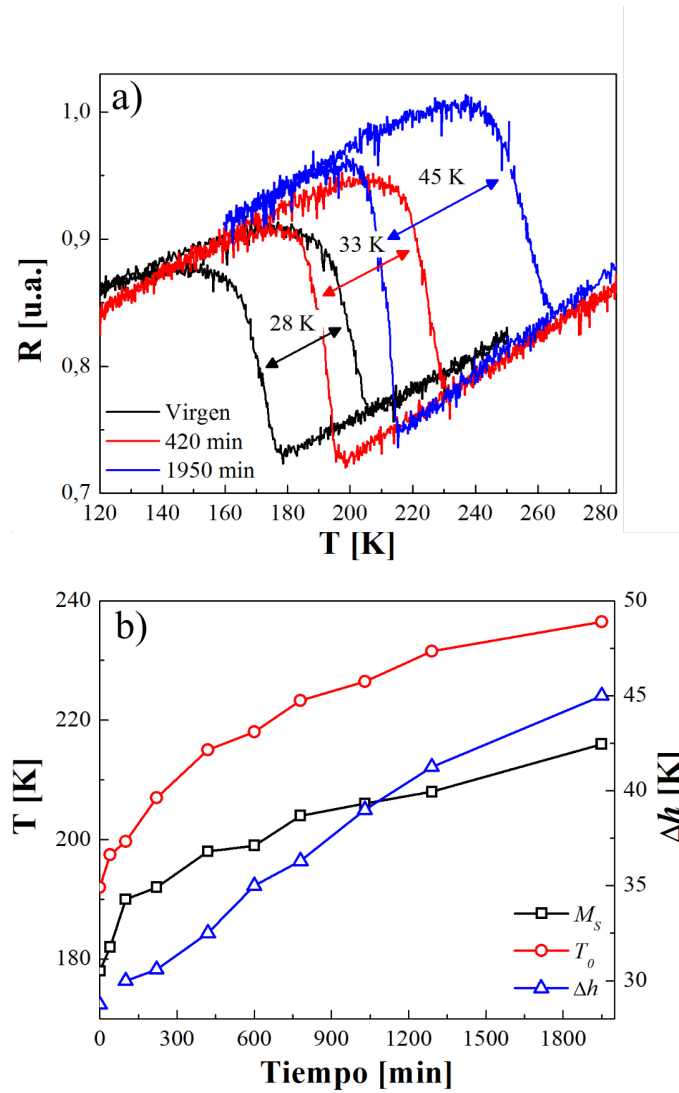
La Lámina C virgen presenta  $M_S \sim 249 \text{ K}$  junto a una histéresis de  $\sim 27 \text{ K}$ . La histéresis se ubica en el rango observado para las láminas A y B (27 - 30 K). Recocer a



**Figura 5.15:** Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para la Lámina C recocida a 473 K por 1460, 2400 y 2700 minutos. El inserto muestra la dependencia de  $T_0$  con el tiempo de recocido.

473 K durante 1460 min produce que la  $M_S$  aumente hasta  $\sim 295$  K manteniéndose la histéresis en 27 K. Se observa también, una disminución en los rangos de temperatura de transformación y retransformación. Recocidos por 2400 y 2700 min incrementan levemente la  $M_S$  a 298 K y 302 K, respectivamente, sin producir un aumento en la histéresis. El aumento de la temperatura de equilibrio ( $T_0 = (M_S + A_F)/2$ ) puede asociarse a un incremento en el orden  $L_{21}$  producido por los recocidos [105]. El segundo tipo de comportamiento se ilustra en la Figura 5.16. La Lámina A, frente a recocidos a 473 K incrementa tanto su  $M_S$  como su histéresis. La  $M_S$  aumenta desde 178 K hasta  $\sim 216$  K, mientras que la histéresis aumenta desde 28 K hasta 45 K frente a recocidos de 1950 min. La Figura 5.16.b resume la evolución de la  $M_S$ ,  $T_0$  y la histéresis en función del tiempo de recocido. Tanto la  $M_S$  como  $T_0$  aumentan rápidamente a tiempos cortos de recocido, para luego ir estabilizándose en torno a 215 K y 235 K, respectivamente. Esto contrasta con el comportamiento de la histéresis, la cual aumenta linealmente con el tiempo de recocido.

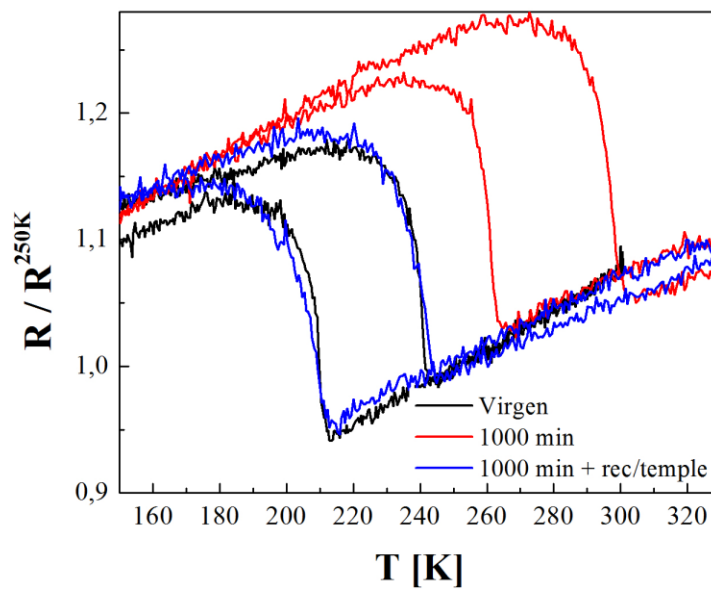
La literatura muestra cierta disparidad en los cambios de la microestructura en aleaciones de Cu-Al-Ni frente a tratamientos térmicos. Recocidos entre 423 - 450 K en monocristales involucran aumentos en la  $M_S$  de hasta 60 K, los cuales son atribuidos al efecto conjunto de efectos de ordenamiento a segundos vecinos y precipitación de  $\gamma_2$ , en forma de precipitados de 30 - 90 nm de diámetro [96, 106]. Por otro lado, Pérez-Landazábal y colaboradores detectaron fase  $\gamma_2$  sólo en recocidos a temperaturas superiores a 573 K, encontrando que tanto la  $M_S$  como la histéresis aumentan con la temperatura de los tratamientos térmicos [18]. Estos comportamientos se deben al crecimiento de precipitados de fase  $\gamma_2$  que pueden haberse formado durante el proce-



**Figura 5.16:** a) Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para la Lámina A: virgen, recocida a 473 K por 420 y 1950 minutos. b) Dependencia de  $M_s$ ,  $T_0$  e histéresis ( $\Delta h$ ) con el tiempo de recocido.

so de temple. Recocidos a 473 K no involucran la precipitación de nuevas fases pero permiten el crecimiento de las preexistentes. El incremento de la fracción de fase  $\gamma_2$  produce cambios composicionales en la matriz austenítica, disminuyendo la concentración de Al en la matriz, lo cual involucra aumentos en la  $M_s$ . La precipitación de fase  $\gamma_2$  además produce gradientes de composición que aumentan los rangos de temperatura de transformación y retransformación [18, 22]. Por otro lado, los precipitados impiden el desplazamiento de las interfases austenita-martensita incrementando los componentes friccionales de la barrera energética para la transformación martensítica, y por ende, aumentando la histéresis. Si estas láminas luego de recocidos a 473 K son posteriormente recocidas a 1123 K y templadas en agua con hielo, los valores iniciales de  $M_s$  e histéresis son recuperados, como se muestra en la Figura 5.17. La Lámina D

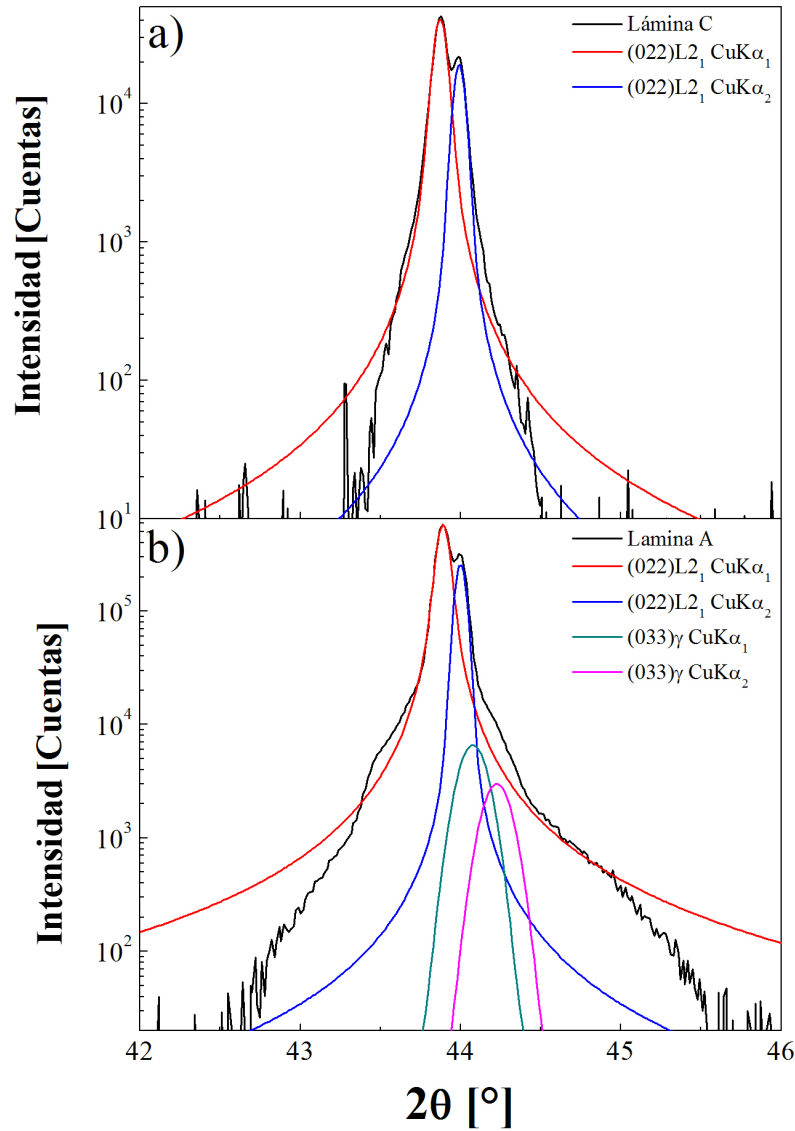
inicialmente posee  $M_S \sim 213$  K e histéresis  $\sim 29$  K. Al recocer a 473 K por 1000 min tanto la  $M_S$  como la histéresis aumentan a 265 K y 35 K, respectivamente. Este comportamiento es el esperado para láminas delgadas que presentan precipitados de fase  $\gamma_2$  previos al recocido. Luego de recocer a 1123 K por 30 min y templar en agua con hielo, se recuperan los valores iniciales de  $M_S$  e histéresis. Esto indica que los procesos activados por medio de recocidos a 473 K, ya sea precipitación de fase  $\gamma_2$  y cambios en el orden de la fase austenita, pueden ser revertidos.



**Figura 5.17:** Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para la Lámina D: virgen (sin tratamiento térmico), recocida a 473 K por 1000 min y por último, recocida a 1123 K y templada en agua con hielo (posterior al recocido a 473 K).

Por medio de microscopía TEM se observaron las muestras Lámina A y Lámina C, buscando determinar la presencia de fase  $\gamma_2$ . No se hallaron tales precipitados, indicando que probablemente sean pocos y de reducidas dimensiones.

Se verificó la presencia o ausencia de fase  $\gamma_2$  por medio de XRD, la Figura 5.18 muestra los patrones XRD de la Lámina C y Lámina A. Se observa que la Lámina C está constituida íntegramente por fase austenita  $L2_1$ , sin rastro de fase  $\gamma_2$ , sin embargo, la Lámina A muestra un pequeño hombro a  $\sim 44,2^\circ$  que puede asociarse a fase  $\gamma_2$ . Esto es consistente con la hipótesis planteada a partir de mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura, en donde el aumento de  $M_S$  y de la histéresis con recocidos a bajas temperaturas se lo asoció a la preexistencia de precipitados  $\gamma_2$ .



**Figura 5.18:** Patrones XRD entre  $42^\circ$  y  $46^\circ$  a temperatura ambiente de a) Lámina C, b) Lámina A.

## 5.5. Resumen

Se crecieron láminas delgadas de Cu-Al-Ni de  $6 \mu\text{m}$  de espesor sobre HOPG (0001). Estas láminas presentan tamaño de grano micrométrico, en donde uno o dos granos son suficientes para abarcar todo el espesor. Si bien los valores de  $M_S$  varían frente a ligeros cambios de la posición del sustrato respecto del blanco, la histéresis se mantiene en el rango 27 - 30 K, valor que concuerda con el correspondiente a muestras masivas policristalinas de tamaño de grano micrométrico. Las variaciones en la  $M_S$  son tales que producen láminas en fase austenítica y en fase martensítica. En el caso de las segundas, la fase martensítica es la 18R, la cual se manifiesta con maclas de  $\sim 190 \text{ nm}$  de ancho que atraviesan los granos de lado a lado. Comparando con muestras de tamaño

de grano nanométrico, estas láminas presentan histéresis y rangos de temperatura de transformación más estrechas y mayores saltos en la resistencia eléctrica.

Dado que estas láminas son recocidas y templadas en agua con hielo, se forma una capa de óxido superficial de  $\sim 10$  nm de espesor, constituida por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comparando la transformación martensítica antes y luego de removerse los óxidos por medio de erosión con  $\text{Ar}^+$ , se determinó que la pasivación superficial no presenta un efecto apreciable en la transformación martensítica en estas láminas.

Empleando recocidos a 473 K, se observó que la transformación martensítica evoluciona de dos maneras diferentes: aumento de la  $M_S$  sin cambios en la histéresis y aumentos de tanto la  $M_S$  como de la histéresis. En ambos casos, los cambios en la  $M_S$  son producto de cambios en el orden en la fase austenítica. En el segundo caso en particular, se estima que además se formaron precipitados de fase  $\gamma_2$  en el proceso de recocido y temple.



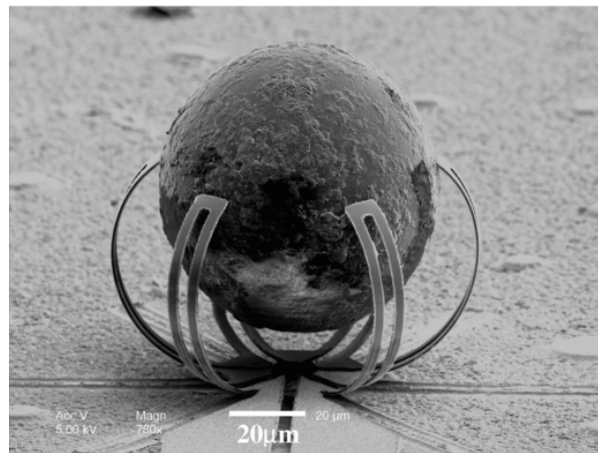
# Capítulo 6

## Estrategias para la manipulación de la memoria de forma

### 6.1. Introducción

En capítulos anteriores se identificaron tres métodos para obtener láminas delgadas de Cu-Al-Ni libres del sustrato que presentan transformación martensítica: crecimiento sin calentamiento del sustrato y posterior recocido a temperaturas entre 563 y 623 K, crecimiento a  $T_S$  intermedias de sustrato y crecimiento a  $T_S$  altas seguido de recocido a 1123 K y temple. Cada estrategia posee influencia directa en la microestructura y ésta, a su vez, en la transformación martensítica. Se observó que láminas delgadas soportadas de espesores mayores a  $2\text{ }\mu\text{m}$  no presentan transformación martensítica diferente a aquellas libres del sustrato. Para que láminas delgadas de aleaciones con memoria de forma posean aplicaciones en dispositivos micrométricos se requiere que éstas se encuentren libres del sustrato o parcialmente soportadas y que presenten efecto doble memoria de forma.

La capacidad de las aleaciones con memoria de forma de realizar una elevada cantidad de trabajo por unidad de volumen ( $\sim 10^7\text{ J/m}^3$ ), les brinda la posibilidad de constituir diversos dispositivos electromecánicos de escala micrométrica (MEMS) [1, 33]. Dispositivos micrométricos, de elevada relación superficie/volumen y escasa masa pueden transferir el calor generado durante la transformación martensítica rápidamente, lo que permite frecuencias de operación de  $\sim 100\text{ Hz}$  [34]. Un interesante ejemplo de estos dispositivos se observa en la Figura 6.1, en la cual se muestra una micropinza capturando una esfera de polímero. La misma está constituida por una lámina delgada de Ni-Ti sobre la que se crece una película de carbono amorfo que exhibe ciertas propiedades del carbono diamante (DLC, *diamond-like carbon*). La pinza puede alternar entre las configuraciones abiertas y cerradas gracias al esfuerzo tensil del Ni-Ti y al esfuerzo compresivo del DLC [31].



**Figura 6.1:** Imagen SEM de una micropinza de un bimorfo Ni-Ti/DLC capturando una bola de polímero [31].

Una de las posibles aplicaciones de estas aleaciones en MEMS es utilizando el efecto doble memoria de forma. En este caso su funcionalidad está dada en poder alternar entre dos formas o posiciones de forma repetitiva y controlada [107–109]. Esta condición usualmente se logra mediante entrenamientos termomecánicos, deformando repetitivamente el material, de modo de introducir arreglos de dislocaciones que favorecen la nucleación y crecimiento de sólo algunas variantes de la fase martensita [2, 66]. Estos entrenamientos son difíciles de implementar a escalas micrométricas, por lo que se requiere de evaluar otras alternativas. Entre las posibles opciones se encuentran la litografía [110–112], técnicas láser [113] y irradiación con iones [107, 108].

A los fines de obtener láminas delgadas de Cu-Al-Ni que posean efecto doble memoria de forma se evaluaron dos opciones: modificación de la superficie generando patrones geométricos mediante litografía y ataque iónico, e implantación con iones de elementos tales como O y Al. En el caso de la litografía y ataque iónico se buscó crear un patrón de surcos de  $\sim 1 \mu\text{m}$  de profundidad, con el objetivo de generar una diferencia de tensiones entre la superficie modificada y la sin modificar tal que genere un movimiento fuera del plano de la lámina delgada. Un efecto similar se busca producir mediante la implantación de iones de O y Al acelerados a diferentes energías, y por ende, penetrando a diferentes profundidades dentro de la lámina delgada. La intención es producir un gradiente de defectos puntuales, planares, precipitación de fase  $\gamma_2$  o cambios en el ordenamiento a primeros o segundos vecinos, buscando alterar la transformación martensítica de forma tal que algunas variantes se formen en detrimento de otras [114–116]. Una estrategia similar adoptaron Gotthardt y colaboradores, en donde implantaron láminas delgadas de Ni-Ti con  $\text{Ni}^{2+}$  acelerados a 5 MeV. La superficie irradiada se amorfiza, con lo cual deja de transformar martensíticamente, constituyendo una capa muerta. Esta capa acumula energía elástica durante los cambios de forma y permite “resetear” la martensita en el subsecuente enfriamiento [107, 108, 117].

Este capítulo está dividido en dos partes: la primera sección trata sobre la modificación de la superficie de las láminas por medio de litografía y ataque iónico mientras que la segunda versa sobre la implantación de iones de O y Al. Se buscó modificar la memoria de forma de láminas delgadas crecidas a temperaturas intermedias sobre Si (001) y a altas temperaturas de sustrato sobre HOPG (0001):

- Sobre Si (001): A partir del blanco A2 a  $T_S = 533$  K a una potencia de 50 W y 10 mTorr de Ar durante 90 min (espesor  $\sim 3,5$   $\mu\text{m}$ ), empleando lámina de sacrificio de Fe de espesor  $\sim 90$  nm crecida a  $T_S = 673$  K que luego es removida por disolución anódica en  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,05 M. Estas láminas poseen tamaño de grano  $\sim 70 - 140$  nm.
- Sobre HOPG (0001): A partir del blanco A3 a  $T_S = 873$  K a una potencia de 50 W y 10 mTorr de Ar durante 120 min (espesor  $\sim 6$   $\mu\text{m}$ ). Recocido a 1123 K en cápsula de cuarzo bajo atmósfera de Ar durante 30 min y temple en agua con hielo. Estas láminas poseen tamaño de grano de unos pocos nanómetros.

En la primera sección, llamada “Litografía y ataque iónico”, se analiza el efecto de surcos de 10  $\mu\text{m}$  de ancho separados 10  $\mu\text{m}$  entre ellos y de profundidad  $\sim 1$   $\mu\text{m}$ , sobre la memoria de forma de láminas delgadas crecidas sobre Si (001). El patrón de surcos se aplica a la lámina por medio de litografía óptica y luego el ataque iónico por plasma de Ar remueve el material sin proteger por la resina hasta la profundidad objetivo.

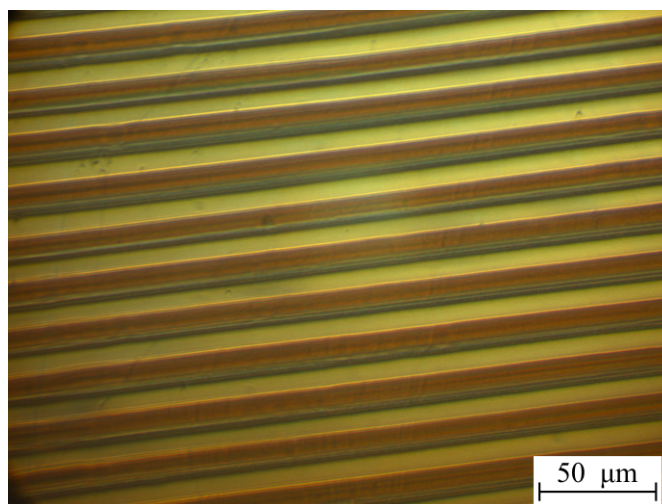
La segunda sección, denominada “Implantación”, describe la implantación de iones de O y de Al. Sobre láminas delgadas crecidas sobre Si (001) se implantaron iones de O, a energías de aceleración 1, 3 y 5 MeV, variando sólo la fluencia, es decir, cada lámina fue modificada por medio de iones acelerados a las tres energías. La implantación de iones de Al acelerados a 0,5, 1 y 2 MeV a fluencias crecientes se realizó sobre láminas crecidas sobre Si (001) y HOPG (0001).

La memoria de forma es registrada por medio de toma de imágenes y vídeo, y la transformación martensítica es evaluada por medio de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Los efectos de los diferentes procesos en la microestructura es analizada por medio de XRD y microscopía TEM.

## 6.2. Litografía y ataque iónico

Como se mencionó anteriormente, la modificación superficial por medio de litografía óptica y posterior ataque iónico se realizó en láminas delgadas de Cu-Al-Ni crecidas sobre Si (001). La litografía consiste en una serie de surcos paralelos de 10  $\mu\text{m}$  de ancho separados entre sí por 10  $\mu\text{m}$ . En la Sección 4.3 se encontró que reducir el espesor de las

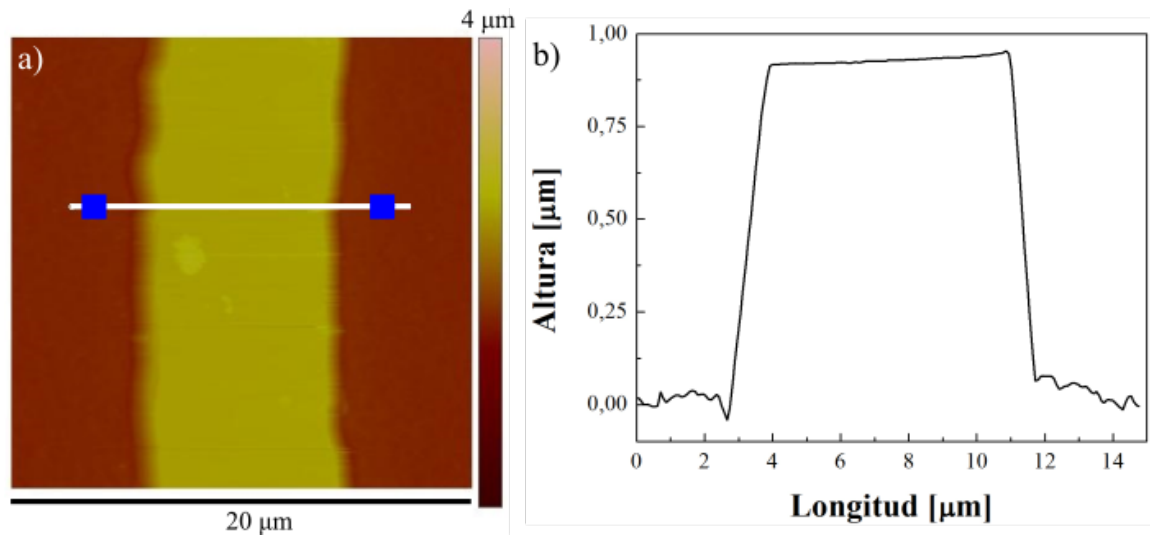
láminas delgadas hasta los  $2\text{ }\mu\text{m}$  no afecta la transformación martensítica, por lo que se buscó hacer surcos de profundidad tal que modifique la memoria de forma pero que no afecte la  $M_s$ . Dado que el espesor de la lámina delgada es de  $\sim 3,5\text{ }\mu\text{m}$  se podrían hacer surcos de hasta  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  de profundidad. Sin embargo, el espesor de la resina disminuye sistemáticamente durante el ataque iónico, llegando incluso a desaparecer. Este efecto es aún más acelerado en los bordes de los surcos, por lo que se pueden producir bordes redondeados en lugar de abruptos. Esto es importante porque limita la duración del ataque iónico, imposibilitando obtener surcos de profundidades mayores a  $1\text{ }\mu\text{m}$  (en Cu-Al-Ni). Por tales razones, los surcos tendrán la profundidad que la resistencia de la resina permita. La Figura 6.2 muestra una imagen obtenida por microscopía óptica de la resina ya expuesta a la luz UV y revelada (paso previo al ataque iónico), observándose el diseño con el que se busca grabar a la superficie.



**Figura 6.2:** Imagen de microscopía óptica de la resina expuesta a la luz UV y revelada mostrando el diseño de escalones.

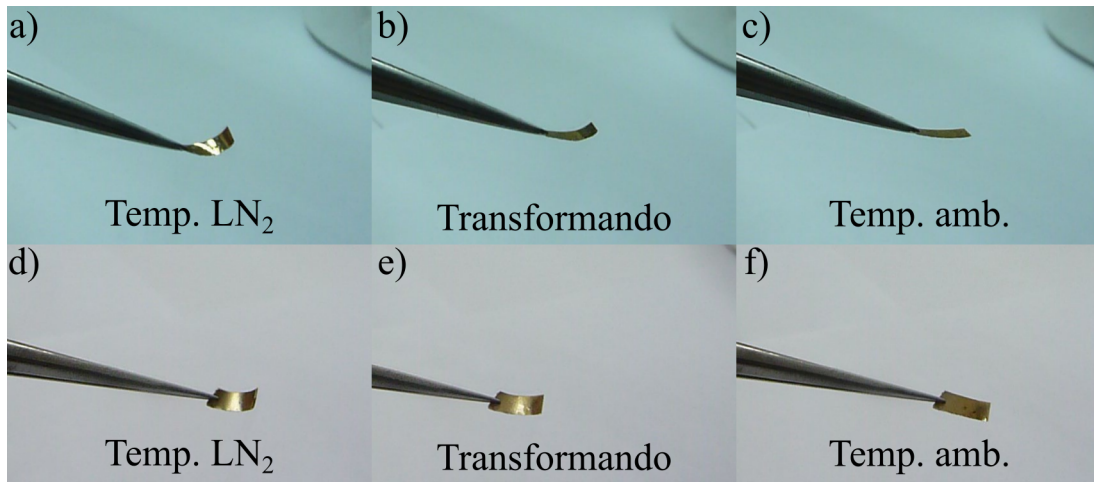
El ataque iónico se realizó durante 30 minutos a una presión de 10 mTorr y flujo de 10 sccm de Ar (*standard cubic centimeters per minute*,  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) y una potencia aplicada de 100 W. La profundidad de los surcos se verificó por medio de imágenes AFM. La Figura 6.3.a muestra un escalón entre dos surcos mientras que la Figura 6.3.b representa el perfil de altura extraído de la imagen. Se observa que los escalones poseen un ancho un poco menor a  $10\text{ }\mu\text{m}$ , cercano a  $9\text{ }\mu\text{m}$ , y a partir del perfil de altura adquirido de la imagen AFM se muestra que estos surcos tienen  $\sim 0,9\text{ }\mu\text{m}$  de profundidad. Además se puede observar que los bordes de los escalones no son abruptos y presentan una inclinación en distancias típicas de  $\sim 0,5\text{ }\mu\text{m}$ . Además, dado que el espesor de la lámina delgada es de  $3,5\text{ }\mu\text{m}$ , resulta que la litografía afecta  $\sim 25\%$  del total del espesor.

Registrando en vídeo el comportamiento de las láminas delgadas al acercarlas y



**Figura 6.3:** a) Imagen de AFM (topografía) de los escalones. b) Perfil de altura de a) entre las marcas azules.

alejadas de una fuente de  $\text{LN}_2$  se buscó determinar el efecto de la litografía sobre el efecto de memoria de forma, comparando el movimiento antes y después del mencionado proceso. Las Figuras 6.4.a-c muestran una secuencia de imágenes de la lámina delgada sin litografiar, mientras que las Figuras 6.4.d-f corresponden a la muestra litografiada. La muestra posee 0,65 cm de largo por 0,2 cm de ancho. La lámina delgada antes de ser modificada presenta una leve curvatura al ser expuesta al  $\text{LN}_2$ , que luego, al ser retirada del frío retorna a la fase austenita recuperando su estado inicial plano. Luego del proceso de litografía, la lámina delgada presenta idéntico movimiento: posee la misma curvatura frente al  $\text{LN}_2$ , tanto la dirección de la curvatura como en la magnitud del movimiento. Esto indica que el diseño de surcos aplicado a esta lámina no posee efectos apreciables en la memoria de forma. En el Capítulo 4 se encontró que las láminas delgadas crecidas a  $T_S$  intermedias presentan una mediana de tamaño de grano entre 100 y 160 nm, órdenes de magnitud menor al ancho y la profundidad de los surcos, de escala micrométrica. La litografía, por lo tanto, afecta a un número elevado de granos colindantes a los surcos, pero que por su reducido tamaño no representan una fracción apreciable del volumen de lámina. Se estima que los granos afectados por el ataque iónico ven alterada su morfología por lo que probablemente la nucleación y crecimiento de las placas de martensita es afectada. Sin embargo, al representar una fracción volumétrica muy pequeña, esto no se traduce en cambios detectables en la memoria de forma [6, 49]. Una posible estrategia consiste en modificar la lámina delgada con un patrón de escalones de anchos y separaciones menores a 100 nm, lo que se encuentra fuera de nuestro alcance utilizando litografía óptica [118].



**Figura 6.4:** Secuencia de imágenes de la lámina delgada antes (a, b y c) y después de litografiar (d, e y f). La lámina es inicialmente expuesta a LN<sub>2</sub> (a y d), luego al alejarla del LN<sub>2</sub> se empieza a calentar y a retransformar (b y e) y finalmente alcanza la temperatura ambiente (c y f). La muestra posee 0,65 cm de largo por 0,2 cm de ancho.

Dada la imposibilidad de generar cambios en la memoria de forma de estas láminas delgadas por medio de litografía óptica y ataque iónico con los medios y equipos disponibles se exploraron otras alternativas. Entre ellas, se encuentra la implantación de iones de O y Al, lo cual constituye la siguiente sección.

### 6.3. Implantación

Diversas propiedades de los materiales pueden modificarse mediante la irradiación con partículas y iones aceleradas por medio de aceleradores lineales. En el caso específico de iones, cuando éstos no logran atravesar la muestra, se produce la implantación de los mismos. Entre los efectos de la implantación sobre aleaciones se encuentran la formación de *clusters* de vacancias e intersticiales, activación de la difusión, formación de dislocaciones, cambios en el orden a largo alcance y cambios en la estabilidad relativa de las fases, el cual incluye la formación de precipitados [119, 120]. Las temperaturas características de la transformación martensítica son altamente sensibles a cambios composicionales, pero pueden ser también afectadas por la introducción de defectos y desorden por las partículas y iones incidentes [115].

Irradiación de protones, neutrones y electrones en fase  $\beta$  del Cu-Zn-Al no producen cambios en las temperaturas características [119–121]. Sin embargo, la irradiación en fase martensítica 18R produce la estabilización de esta fase, observándose que la temperatura  $A_F$  aumenta [119–121]. Observación in-situ de la martensita 9R del Cu-Zn-Al empleando un microscopio TEM operando a 1 MV, revela que la implantación involucra transiciones de orden-desorden en el material [114]. Zelaya y colaboradores observaron que la implantación de Cu-Zn-Al con iones Cu<sup>+</sup> a 170 y 300 KeV produce la

formación de partículas con empaquetamiento compacto y precipitados  $\gamma_2$ , respectivamente [116, 122]. También se observó disminución en las intensidades de las reflexiones asociadas a los ordenamientos B2 y L2<sub>1</sub>, evidenciando transiciones de orden-desorden [116, 123]. Estudios de implantación de iones sobre aleaciones de Cu-Al-Ni son extremadamente escasos.

Se implantaron iones de O y Al a diferentes energías de aceleración y fluencias sobre láminas delgadas crecidas sobre Si (001) y HOPG (0001), lo que da lugar a numerosas muestras. Para evitar confusiones se detalla la nomenclatura empleada para diferenciar las láminas delgadas separadas del sustrato:

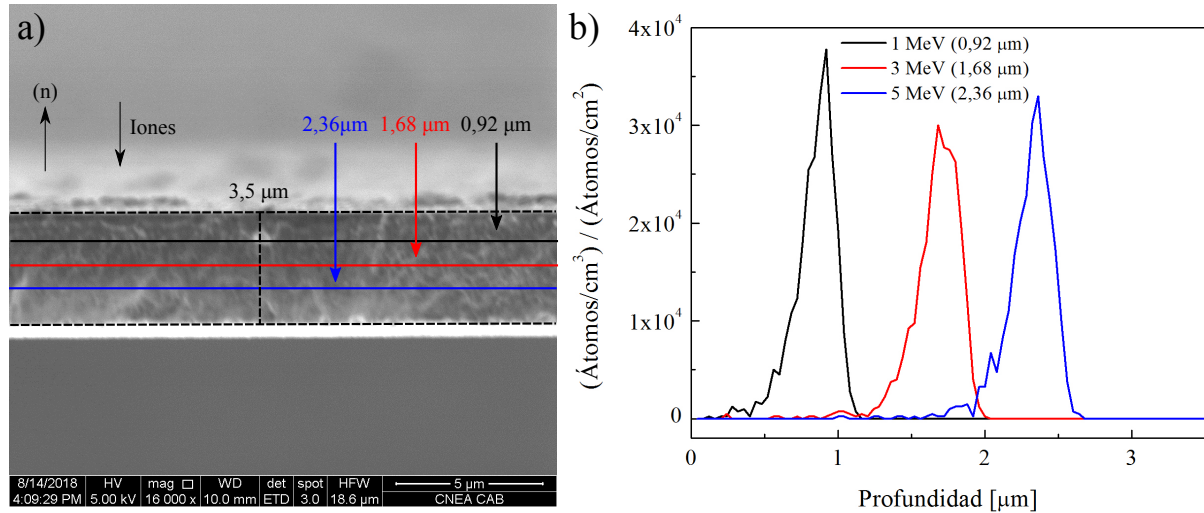
- Implantación con O: O[X]S, donde O es el ion incidente, X la fluencia en  $\text{part.cm}^{-2}$  y S hace referencia al sustrato de Si (001). Cada muestra se implantó con iones de O acelerados a 1, 3 y 5 MeV consecutivamente, y para cada energía la fluencia fue la dada por el valor de X.
- Implantación con Al: Al[X-Y]Z, donde Al es el ion incidente, X es la energía de ion (en MeV), Y representa la fluencia (en  $\text{part.cm}^{-2}$ ) y Z da cuenta del sustrato empleado (S para Si (001) y G para HOPG (0001)). Si Z es acompañada por LS indica que la incidencia de los iones se dio por la superficie de la lámina en contacto con el sustrato, en cambio AL indica que fue implantada por ambas superficies de la muestra. La ausencia de una sigla acompañando a Z representa al caso en que la incidencia de los iones se produjo por la cara expuesta al crecimiento, es decir, la cara opuesta al sustrato.

A modo de ejemplo, A[2-6.10<sup>15</sup>]G indica que una lámina crecida sobre HOPG (0001) fue implantada con iones de Al acelerados a 2 MeV con una fluencia de  $6 \times 10^{15} \text{ part.cm}^{-2}$ .

### 6.3.1. Implantación con iones de O

A los fines de producir un gradiente de defectos o de precipitados se decidió implantar con iones de O, con lo que también se busca formar partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el seno del material. Esto está motivado por la observación previa por medio de XPS de la evidencia de formación de óxidos de aluminio durante el crecimiento de las láminas delgadas (Ver Figuras 5.12 y 5.13). Se pretende que estas partículas afecten la nucleación y crecimiento de la fase martensita, modificando de esta forma la memoria de forma. Para esto, se implantaron en cada lámina iones de O acelerados a 1, 3 y 5 MeV, a fluencias entre  $5 \cdot 10^{11}$  y  $2,5 \cdot 10^{15} \text{ part.cm}^{-2}$ . Las dosis para la mayor fluencia empleada ( $2,5 \cdot 10^{15} \text{ part.cm}^{-2}$ ) es de  $\sim 0,082$ ,  $0,075$  y  $0,072$  dpa para las energías 1, 3 y

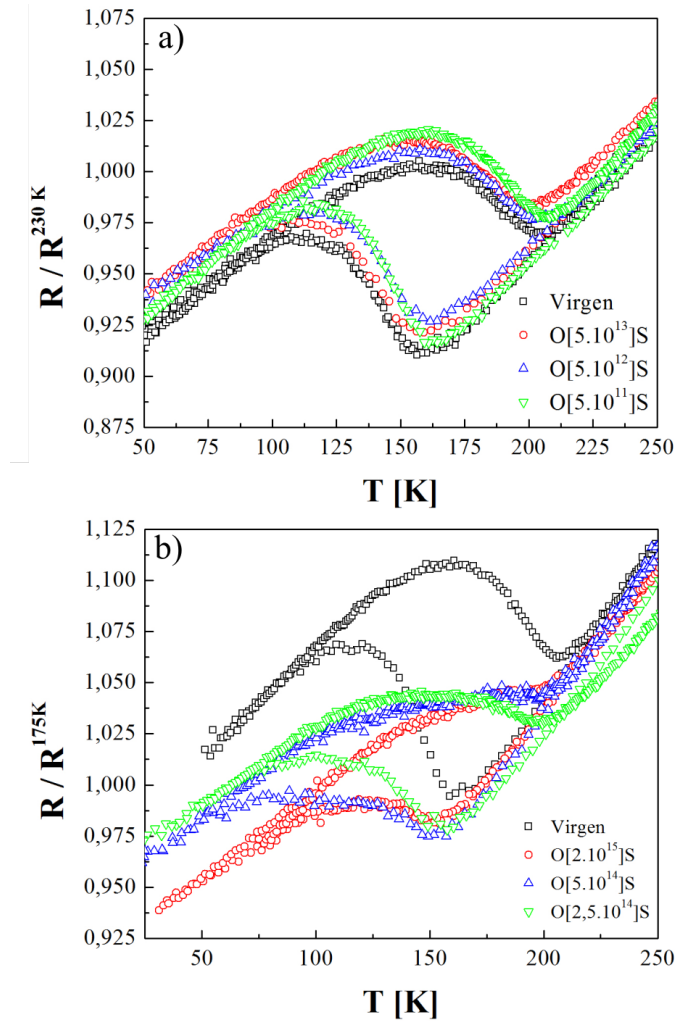
5 MeV, respectivamente. La Figura 6.5.a muestra una imagen SEM del perfil de estas láminas delgadas, las cuales poseen  $\sim 3,5 \mu\text{m}$  de espesor, en tanto que la Figura 6.5.b detalla los rangos proyectados de los iones para las energías 1, 3 y 5 MeV, calculados por medio del software SRIM/TRIM.



**Figura 6.5:** a) Imagen SEM del perfil de las láminas delgadas a implantar con O. (n) marca la dirección de crecimiento. La flecha Iones marca la dirección en la que éstos inciden sobre la lámina delgada. Las líneas sólidas representan el máximo del rango proyectado para cada energía. b) Rangos proyectados para iones de O acelerados a 1, 3 y 5 MeV.

Estas energías fueron elegidas de forma de afectar mayoritariamente el seno de las láminas delgadas, concretamente a profundidades entre  $0,5$  y  $2,75 \mu\text{m}$ . Cada lámina es implantada con iones de O, a las fluencias  $5 \times 10^{11}$ ,  $5 \times 10^{12}$ ,  $5 \times 10^{13}$ ,  $2,5 \times 10^{14}$ ,  $5 \times 10^{14}$  y  $2 \times 10^{15} \text{ part.cm}^{-2}$ . Se realizaron mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura para evaluar el efecto de la implantación sobre la transformación martensítica. La Figura 6.6 muestra estas mediciones divididas en dos paneles para una mejor claridad. La Tabla 6.1 resume los valores de  $M_S$  e histéresis para cada fluencia.



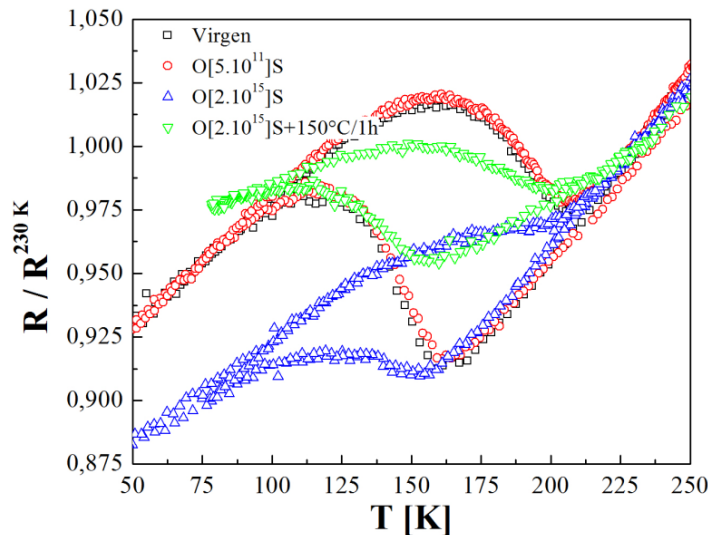


**Figura 6.6:** Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para las láminas delgadas implantadas con O para las dosis a) entre  $5 \times 10^{11}$  y  $5 \times 10^{13}$  part.cm $^{-2}$  y b) entre  $2,5 \times 10^{14}$  y  $2 \times 10^{15}$  part.cm $^{-2}$ . A los fines comparativos se incluyó la lámina delgada virgen. Se normalizaron las mediciones empleando resistencias eléctricas tomadas a diferentes temperaturas a los fines de favorecer la comparación.

Lámina delgada	$M_S$ (K)	Histéresis (K)
Virgen	160	46
O[ $5 \cdot 10^{11}$ ]S	162	48
O[ $5 \cdot 10^{12}$ ]S	160	44
O[ $5 \cdot 10^{13}$ ]S	159	48
O[ $2,5 \cdot 10^{14}$ ]S	153	44
O[ $5 \cdot 10^{14}$ ]S	153	51
O[ $2 \cdot 10^{15}$ ]S	153	51

**Tabla 6.1:**  $M_S$  e histéresis de las láminas delgadas implantadas con O.

Se observa que la transformación martensítica de láminas implantadas a fluencias menores a  $5 \times 10^{13}$  part.cm<sup>-2</sup> no presentan diferencias significativas con la lámina delgada virgen, siendo los valores de  $M_S$  e histéresis muy similares. Sin embargo, al ir aumentando la fluencia desde  $2,5 \times 10^{14}$  part.cm<sup>-2</sup> se encuentra que la  $M_S$  disminuye  $\sim 10$  K al tiempo que el salto de resistividad se reduce y el rango de temperaturas de la transformación aumenta. La reducción del salto de resistividad puede asociarse a una menor fracción transformada, es decir, que una menor proporción de la lámina delgada es capaz de transformar martensíticamente [66]. Las mediciones obtenidas para fluencias altas son similares a las observadas en láminas delgadas crecidas sin calentamiento intencional del sustrato y recocidas a temperaturas entre 563 y 623 K (Capítulo 3). En estas últimas la transformación martensítica se encuentra parcialmente bloqueada por tamaños de grano reducidos, presencia de fases metaestables y precipitados  $\gamma_2$ , manifestando una reducida fracción transformada. Zengin y colaboradores reportaron que la implantación de neutrones y partículas  $\gamma$  sobre Cu-Al-Ni en fase martensita 18R produce un descenso en las temperaturas características [124, 125]. Sin embargo no identifican el proceso que produce tal cambio, sólo observaron por microscopía óptica que la morfología de la martensita 18R fue destruida [124, 125]. La Figura 6.7 muestra una comparación entre las mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura entre O[5.10<sup>11</sup>]S y O[2.10<sup>15</sup>]S, la menor y la mayor fluencia, respectivamente. También se incluye la medición obtenida de O[2.10<sup>15</sup>]S luego de un tratamiento térmico a 150 °C por 1 hora (O[2.10<sup>15</sup>]S+150°C/1h), la diferente pendiente de esta medición puede asociarse a diferencias en la posición de los contactos eléctricos.

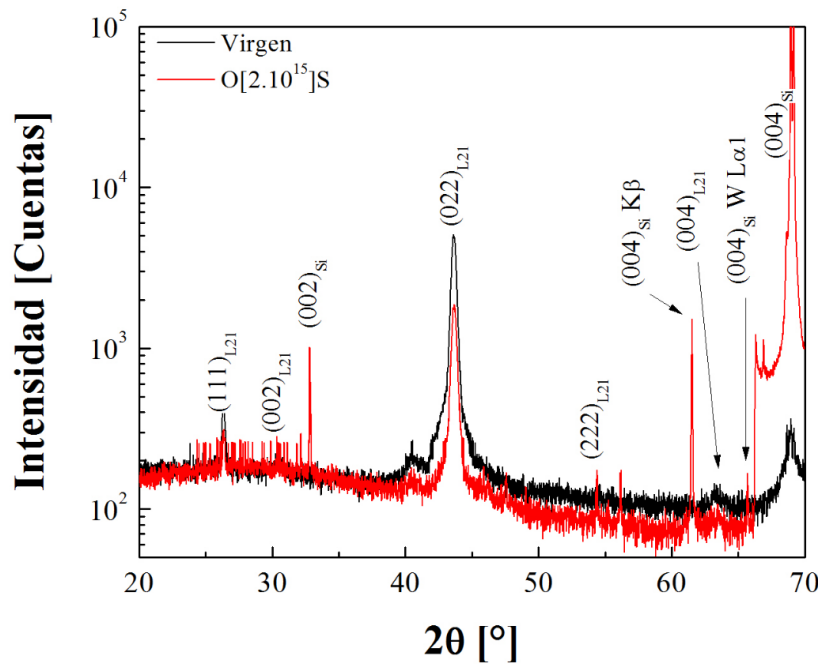


**Figura 6.7:** Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para las láminas delgadas virgen, O[5.10<sup>11</sup>]S, O[2.10<sup>15</sup>]S y O[2.10<sup>15</sup>]S+150°C/1h.

Se observa que el tratamiento térmico revierte parcialmente los efectos de la implantación, la  $M_S$  es la misma que posee la lámina delgada virgen, en tanto que el

rango de temperaturas de transformación se redujo. Esto indica que los efectos de la implantación son de naturaleza tal que pueden ser revertidos, al menos en parte, por medio de tratamientos térmicos suaves. Incrementar la temperatura tiene como efecto aumentar la difusión, por lo que defectos puntuales tales como vacancias e intersticiales pueden llegar a un estado de equilibrio [115, 126].

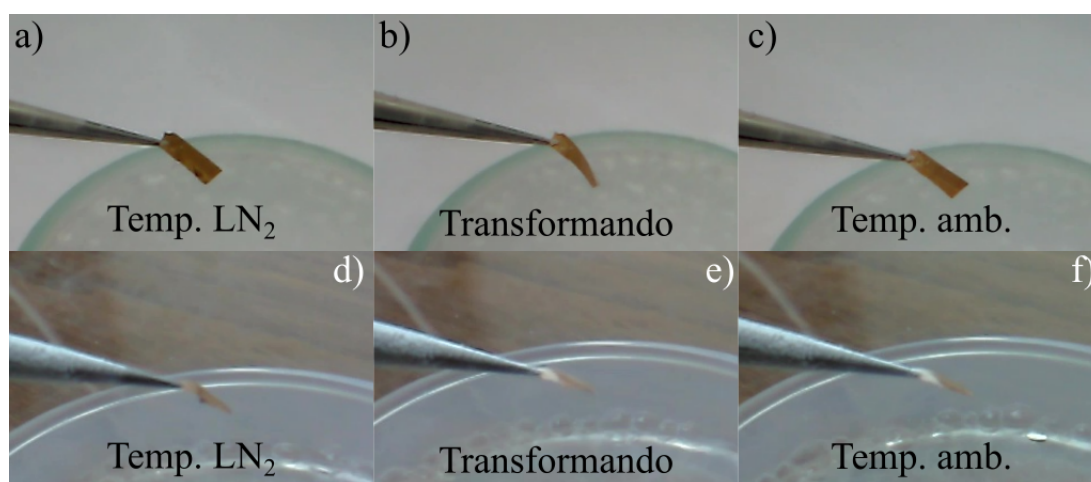
A los fines de determinar qué efectos tiene la implantación de iones de O sobre la microestructura se realizaron mediciones de XRD. La Figura 6.8 compara los patrones XRD de la lámina delgada virgen y de O[2.10<sup>15</sup>]S. La lámina delgada virgen presenta una fuerte textura con los planos (022) de la fase L2<sub>1</sub> paralelos a los planos (001) del Si (001). Sólo las reflexiones 022, 222 y 004 de la fase L2<sub>1</sub> se encuentran presentes, siendo las dos últimas muy poco intensas. El patrón XRD de O[2.10<sup>15</sup>]S no presenta diferencias con respecto a la lámina virgen. Esto indica que la implantación no produjo cambios en la microestructura: no se observan reflexiones que puedan asociarse a precipitados de fase  $\gamma_2$  o formación de partículas tales como de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Posiblemente la fracción volumétrica asociada a estas fases y precipitados es reducida, por lo que los picos correspondientes serían muy poco intensos y muy anchos.



**Figura 6.8:** Patrones XRD a temperatura ambiente de a) Virgen (negro) y b) O[2.10<sup>15</sup>]S (rojo). Se observan reflexiones provenientes de Si, debido a que lo utilizó como referencia interna para corregir el ángulo  $2\theta$ .

Se evaluó por medio del registro en vídeo si los cambios en la transformación martensítica modifican la memoria de forma. Las Figuras 6.9.a-c muestran una secuencia de imágenes de la lámina delgada virgen, mientras que las Figuras 6.9.d-f ilustran si hay efecto memoria de forma de O[2.10<sup>15</sup>]S. Ambas láminas poseen 0,7 cm de largo

por 0,2 cm de ancho. Al exponer a lámina delgada virgen al  $\text{LN}_2$  se mantiene plana. Al retirarla de la fuente de frío se curva brevemente, para luego adoptar de nuevo una posición plana a temperatura ambiente. En el caso de  $\text{O}[2.10^{15}]\text{S}$ , ésta exhibe el mismo comportamiento que la lámina delgada virgen, aunque el movimiento es apenas perceptible y en la misma dirección. Esto indica, que a las energías de aceleración y las fluencias empleadas, la implantación con O no produce modificaciones tales en estas láminas delgadas que involucren un cambio de la memoria de forma. Por lo tanto, se abandonó la irradiación con O y procedió a irradiar con iones de Al. Se espera que estos últimos produzcan mayores cambios en la microestructura, para una misma fluencia, dado su mayor peso atómico respecto al O.



**Figura 6.9:** Secuencia de imágenes de la lámina delgada virgen (a, b y c) y  $\text{O}[2.10^{15}]\text{S}$  (d, e y f). La lámina es inicialmente expuesta a vapor de  $\text{LN}_2$  (a y d), luego al alejarla del  $\text{LN}_2$  se empieza a calentar y a retransformar (b y e) y finalmente alcanza la temperatura ambiente (c y f). Ambas láminas poseen 0,7 cm de largo por 0,2 cm de ancho.

### 6.3.2. Implantación con iones de Al

Dada la imposibilidad de inducir cambios en la memoria de forma por medio de implantación de iones O sobre láminas crecidas sobre Si (001) se repitió el procedimiento empleando iones de Al. Al ser iones más pesados, producen más daño sobre el material aunque su penetración es menor (para una misma energía). La implantación con iones de Al se realizó sobre láminas delgadas de Cu-Al-Ni crecidas sobre sustrato de Si (001) y HOPG (0001), de espesores  $\sim 3,5$  y  $6 \mu\text{m}$ , respectivamente. Las láminas crecidas sobre HOPG (0001) poseen granos de tamaño micrométrico, tal que uno o dos granos son suficientes para abarcar todo el espesor. Se eligieron estas láminas delgadas para comparar el efecto de la implantación en muestras de grano de 100 - 160 nm con muestras de tamaño de grano micrométrico. Tanto la litografía y ataque iónico como la implantación con iones de O sobre láminas de grano chico resultaron infructuosas.

Se especula que introducir defectos sobre granos de tamaño reducido, los cuales representan una reducida fracción del volumen de la muestra, no modifica la memoria de forma. La Tabla 6.2 resume las implantaciones realizadas. Las fluencias escogidas fueron en todos casos mayores a  $1 \times 10^{15}$  part.cm<sup>-2</sup>, dado que se buscó producir un daño o efecto considerable en las láminas delgadas.

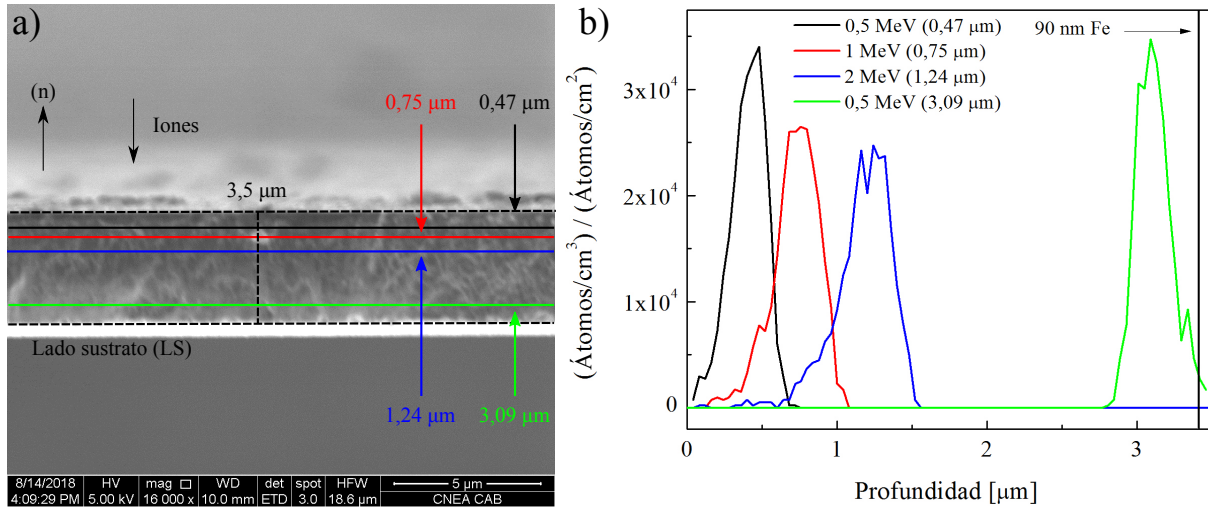
Lámina delgada	Energía (MeV)	Fluencia (part.cm <sup>-2</sup> )	Dosis (dpa)
Al[0,5-1.10 <sup>15</sup> ]S	0,5	$1 \times 10^{15}$	0,06
Al[0,5-1.10 <sup>15</sup> ]S - LS	0,5	$1 \times 10^{15}$	0,06
Al[1-2.10 <sup>15</sup> ]S	1	$2 \times 10^{15}$	0,05
Al[2-4.10 <sup>15</sup> ]S	2	$4 \times 10^{15}$	0,05
Al[2-4.10 <sup>15</sup> ]S - AL	2	$4 \times 10^{15}$	0,05
Al[2-4.10 <sup>15</sup> ]G - LS	2	$4 \times 10^{15}$	0,20
Al[2-6.10 <sup>15</sup> ]G	2	$6 \times 10^{15}$	0,30

**Tabla 6.2:** Energías, fluencias y dosis empeladas en la implantación con iones de Al.

### Implantación con Al en láminas delgadas crecidas sobre Si (001) (granos de $\sim 70 - 140$ nm)

Por medio del software SRIM/TRIM se simularon los rangos proyectados de los iones acelerados a energías de 0,5, 1 y 2 MeV sobre láminas delgadas de  $\sim 3,5 \mu\text{m}$  de espesor. La Figura 6.10.a muestra una imagen SEM del perfil, donde las líneas de color marcan aproximadamente el rango proyectado para cada energía, el cual se muestra gráficamente en la Figura 6.10.b

La línea verde representa la implantación con iones Al a 0,5 MeV, los cuales inciden por la cara de la lámina delgada en contacto con el sustrato. Si bien la disolución anódica remueve la lámina de sacrificio de Fe, se la incluyó en la simulación. Esta última posee escaso efecto en el rango efectivo (profundidad a la cual los iones penetran en la lámina delgada), el cual es de  $0,41 \mu\text{m}$  ( $3,5 \mu\text{m} - 3,09 \mu\text{m} = 0,41 \mu\text{m}$ ), muy similar al obtenido sin incluir la lámina de sacrificio ( $0,47 \mu\text{m}$ ). Los rangos efectivos obtenidos de los iones de Al son menores que los obtenidos empleando iones de O, por lo que el efecto de la implantación se localiza en zonas cercanas a la superficie. Si consideramos que todos los iones incidentes se alojan en una sección de  $1 \mu\text{m}$  de grosor dentro de las láminas delgadas, se encuentra que el incremento de la concentración en peso de Al es de  $\sim 5 \times 10^{-3}$  y  $3 \times 10^{-2}$  wt% Al para las fluencias  $1 \times 10^{15}$  y  $6 \times 10^{15}$  part.cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Esto podría implicar cambios en la  $M_S$  en la zona afectada de entre 0,8 y 5 K [30].

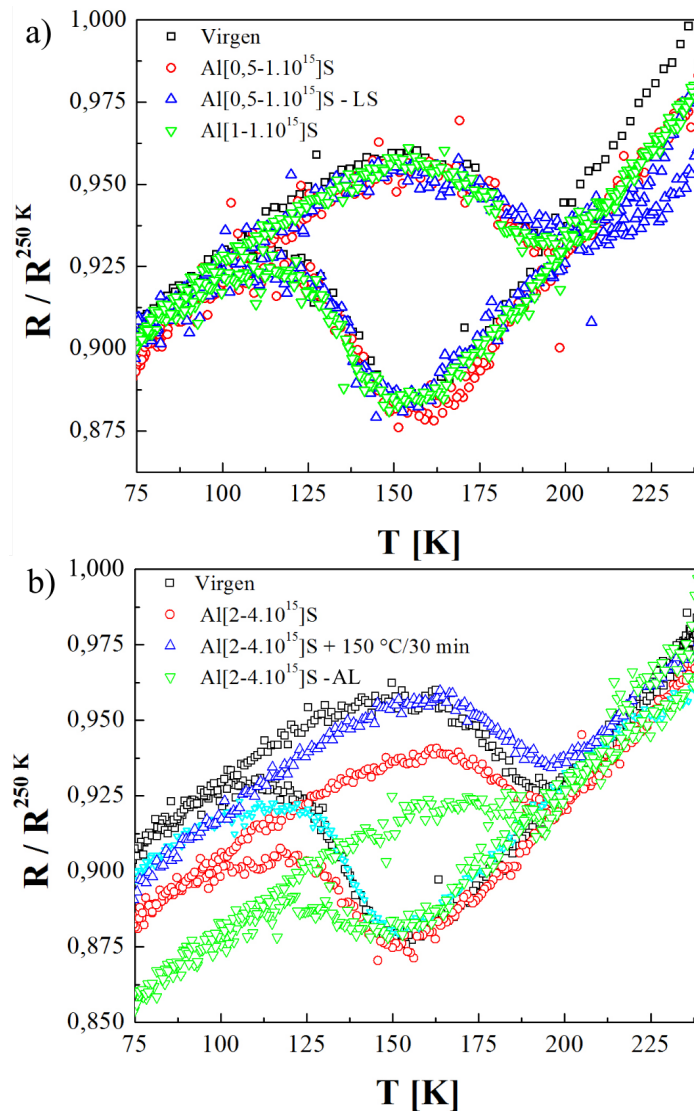


**Figura 6.10:** a) Imagen SEM del perfil de las láminas delgadas a implantar con Al. (n) marca la dirección de crecimiento. La flecha Iones marca la dirección en la que éstos inciden sobre la lámina delgada. Las líneas sólidas representan el máximo del rango proyectado para cada energía. b) Rangos proyectados para iones de Al acelerados a 0,5, 1 y 2 MeV. Se marca el lado del sustrato (LS).

El efecto de la implantación con iones de Al sobre la transformación martensítica es evaluada mediante mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura, las cuales se muestran en la Figura 6.11.

La implantación con iones de Al acelerados a energías de 0,5 y 1 MeV no produce cambios en la transformación martensítica, la  $M_S$  y la histéresis se mantienen en 151 K y 42 K, respectivamente (Figura 6.11.a). Tampoco se observan cambios en el salto de resistencia y en los rangos de temperaturas de transformación. Sí se encontraron cambios al emplear iones a 2 MeV,  $\text{Al}[2-4 \cdot 10^{15}]\text{S}$  muestra una disminución en el salto de resistencia y un ligero aumento en el rango de temperaturas de transformación. Estos cambios son revertidos por medio de un tratamiento térmico a 150 °C ( $\text{Al}[2-4 \cdot 10^{15}]\text{S} + 150\text{ °C}/30\text{ min}$ ). La transformación martensítica de esta muestra es muy similar a la lámina delgada virgen. Por otro lado, si  $\text{Al}[2-4 \cdot 10^{15}]\text{S}$  es luego implantada por la cara que durante el crecimiento queda en contacto con el sustrato ( $\text{Al}[2-4 \cdot 10^{15}]\text{S} - \text{AL}$ ) muestra una disminución aún mayor en el salto de resistencia eléctrica.

Los cambios observados en la transformación martensítica como resultado de la implantación con iones de Al son muy similares a los obtenidos por medio de iones de O. Es posible que estos cambios se deban a la aparición de defectos tales que dificulten el cambio de fase y que disminuyan la fracción transformada [66]. Dado que los efectos de la implantación son neutralizados por medio de tratamientos térmicos a bajas temperaturas, se descarta que provengan de precipitación de fase  $\gamma_2$  o formación de otras fases. Tales suposiciones se verificaron por medio de XRD y TEM. La Figura 6.12 muestra los patrones XRD para las distintas fluencias y energías empleadas.

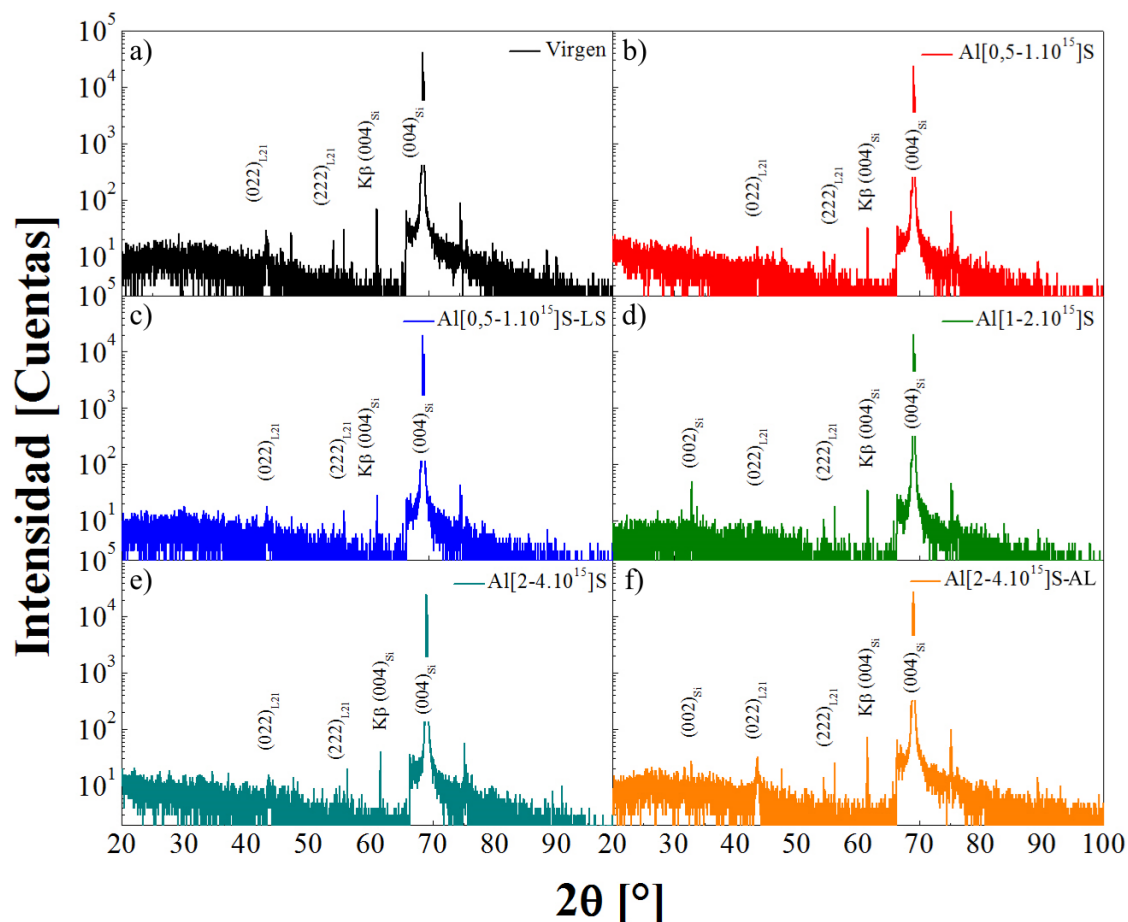


**Figura 6.11:** Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura para a) Al[0,5-1.10<sup>15</sup>]S, Al[0,5-1.10<sup>15</sup>]S - LS, Al[1-1.10<sup>15</sup>]S, b) Al[2-4.10<sup>15</sup>]S, Al[2-4.10<sup>15</sup>]S-150 °C/30 min y Al[2-4.10<sup>15</sup>]S - AL. A los fines comparativos se incluyó la lámina delgada virgen.

Los patrones XRD obtenidos son todos similares al patrón de la lámina delgada virgen. Esto indica que los iones de Al no produjeron la precipitación de fase  $\gamma_2$  ni la formación de otras fases o bien, no se formaron en cantidad suficiente para ser detectados. El resultado observado es similar al obtenido por medio de irradiación con iones de O.

A los fines de estudiar los efectos de los iones de Al sobre la microestructura se observó Al[2-4.10<sup>15</sup>]S por medio de microscopía TEM. Para ello, la muestra fue preparada por medio del afinador iónico, removiendo material solamente desde la cara sin implantar, hasta lograr perforar la lámina. La Figura 6.13 muestra las imágenes obtenidas. La Figura 6.13.a muestra una imagen en condición de campo claro, en la que se observa la morfología típica de las muestras crecidas a  $T_S$  intermedias. Los granos po-

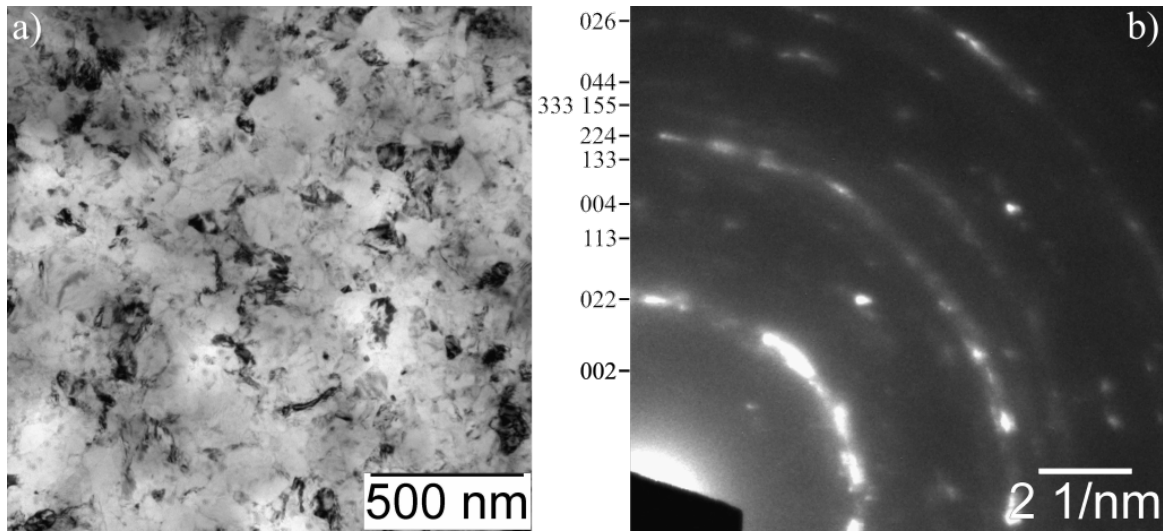




**Figura 6.12:** Patrones XRD a temperatura ambiente de a) Virgen, b) Al[0,5-1.10<sup>15</sup>]S, c) Al[0,5-1.10<sup>15</sup>]S - LS, d) Al[1-2.10<sup>15</sup>]S, e) Al[2-4.10<sup>15</sup>]S y f) Al[2-4.10<sup>15</sup>]S - AL. Se observan reflexiones provenientes de Si, debido a que lo utilizó como referencia interna para corregir el ángulo  $2\theta$ .

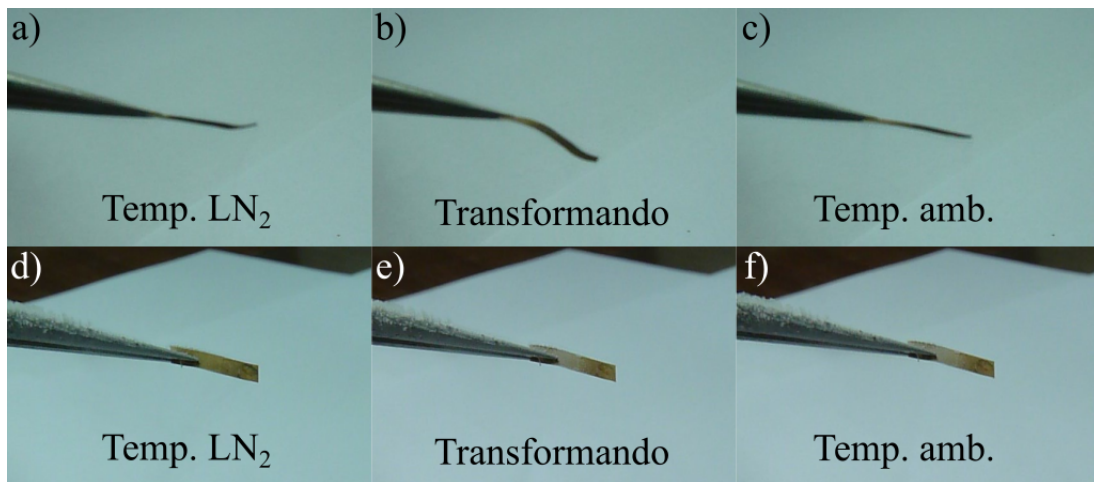
seen tamaños entre 70 - 140 nm, valor similar al obtenido en láminas delgadas crecidas sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) y MgO (001). La difracción de anillos correspondiente se muestra en la Figura 6.13.b. Todos los anillos fueron indexados como  $\beta$  con ordenamiento L2<sub>1</sub>, sin encontrarse anillos que puedan asignarse a fase  $\gamma_2$  u otra fase que pueda ser producto de la implantación. El reducido tamaño de grano imposibilitó determinar posibles cambios en el ordenamiento a primeros y segundos vecinos [114]. Se requiere de análisis en mayor profundidad empleando muestras preparadas por medio de FIB, para de esta forma estudiar el efecto de la implantación en todo el ancho de estas láminas.





**Figura 6.13:** a) Imagen TEM en condición de campo claro de  $\text{Al}[2\cdot 4\cdot 10^{15}]\text{S}$ . b) Patrón de difracción de anillos correspondiente a a). Las reflexiones se indexaron según la fase  $\text{L2}_1$ .

Al igual que en las láminas delgadas modificadas por litografía y por implantación con iones de O, se registró el efecto de la implantación con iones de Al en la memoria de forma por medio de vídeos. La Figura 6.14 muestra la secuencia de imágenes de la lámina delgada virgen y  $\text{Al}[2\cdot 4\cdot 10^{15}]\text{S}$  al acercarlas y alejarlas de una fuente de  $\text{LN}_2$ . Ambas láminas poseen 0,7 cm de largo por 0,2 cm de ancho.



**Figura 6.14:** Secuencia de imágenes de la lámina delgada virgen (a, b y c) y  $\text{Al}[2\cdot 4\cdot 10^{15}]\text{S}$  (d, e y f). La lámina es inicialmente expuesta a  $\text{LN}_2$  (a y d), luego al alejarla del  $\text{LN}_2$  se empieza a calentar y a retransformar (b y e) y finalmente alcanza la temperatura ambiente (c y f). Ambas láminas poseen 0,7 cm de largo por 0,2 cm de ancho.

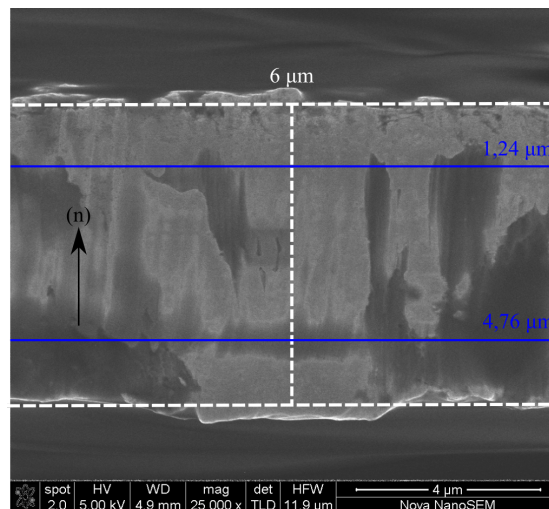
La lámina delgada virgen al exponerla al  $\text{LN}_2$  exhibe una disposición plana, que al empezar a alejarla del frío se curva ligeramente hacia la cara del lado del sustrato. Finalmente, a temperatura ambiente la lámina vuelve a una posición plana. Por contrapartida,  $\text{Al}[2\cdot 4\cdot 10^{15}]\text{S}$  no exhibe ningún tipo de movimiento ni al acercarla ni al

alejarse del  $\text{LN}_2$ . Tanto la implantación con iones de O como con iones de Al producen el efecto contrario al deseado, en donde no se logra observar indicios de efecto memoria de forma. Esto puede atribuirse a la reducción del espesor efectivo de fase austenita que presenta transformación martensítica.

### Implantación con Al en láminas delgadas crecidas sobre HOPG (0001) (granos micrométricos)

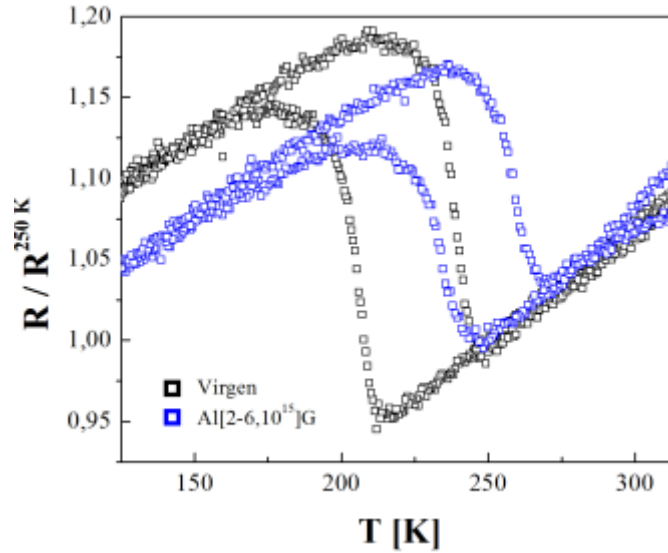
El crecimiento de láminas delgadas sobre HOPG (0001) a  $T_S$  en torno a los 850 K, seguidas de recocidos a 1123 K en cápsulas de cuarzo y atmósfera de Ar y temple en agua con hielo permite obtener muestras con tamaños de grano micrométricos. En el Capítulo 6 se encontró que la mediana del tamaño de grano de láminas delgadas crecidas por este método es de  $\sim 3,7 \mu\text{m}$ . Estos tamaños de grano son 20 veces mayores a los obtenidos por medio de  $T_S$  intermedias (Capítulo 5). Al transformar a fase martensítica, estas láminas exhiben maclas coherentes de  $\sim 200 \text{ nm}$  de ancho que atraviesan la lámina delgada de lado a lado. Dado que se determinó que tanto la implantación con iones de O como de Al en muestras de tamaño de grano  $\sim 70 - 140 \text{ nm}$  no induce cambios favorables en la memoria de forma, se buscó determinar si el efecto de la implantación sobre aleaciones de Cu-Al-Ni es dependiente del tamaño de grano.

La Tabla 6.2 indica que se implantaron las láminas delgadas a 2 MeV a fluencias de  $4 \times 10^{15}$  y  $6 \times 10^{15} \text{ part.cm}^{-2}$ . La Figura 6.10.b indica que el rango proyectado para iones de Al acelerados a 2 MeV es de  $\sim 1,24 \mu\text{m}$ . La Figura 6.15 muestra una imagen SEM del perfil de las láminas crecidas sobre HOPG (0001) estudiadas.



**Figura 6.15:** Imagen SEM del perfil de la lámina delgada crecida sobre HOPG (0001) a implantar con Al. (n) marca la dirección de crecimiento. Las líneas azules marcan el máximo del rango proyectado por iones acelerados a 2 MeV al incidir sobre cada una de las superficies.

Las líneas azules marcan los máximos de los rangos proyectados, a  $1,24 \mu\text{m}$  y  $4,76 \mu\text{m}$ , las cuales indican la penetración de los iones incidentes por la superficie sobre la que se crece la lámina ( $\text{Al}[2 \cdot 6 \cdot 10^{15}] \text{G}$ ) y la superficie en contacto al sustrato ( $\text{Al}[2 \cdot 4 \cdot 10^{15}] \text{G} - \text{LS}$ ), respectivamente. Los efectos de la implantación sobre la transformación martensítica se muestran en la Figura 6.16

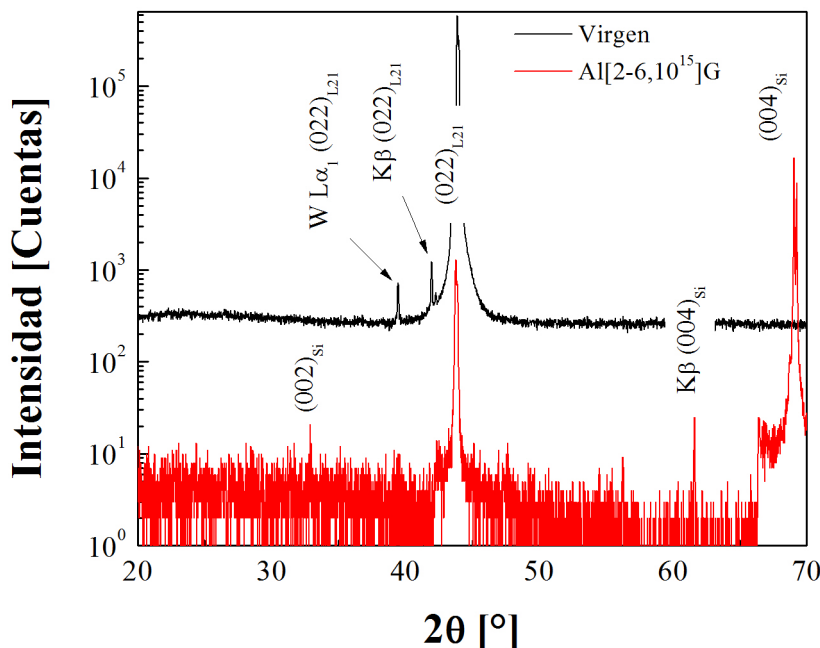


**Figura 6.16:** Resistencia eléctrica normalizada en función de la temperatura de  $\text{Al}[2 \cdot 6 \cdot 10^{15}] \text{G}$ . A los fines comparativos se incluyó la lámina delgada virgen.

La lámina delgada virgen presenta una transformación martensítica bien definida, con un salto de la resistencia eléctrica alto y un rango de temperaturas de transformación estrecho. La  $M_S$  y la histéresis son de 212 K y 34 K, respectivamente. Por lo tanto, la muestra se encuentra en fase austenita al realizar la implantación. Luego de la implantación,  $\text{Al}[2 \cdot 6 \cdot 10^{15}] \text{G}$  muestra un aumento de la  $M_S$  y una contracción en la histéresis, siendo los valores 240 K y 27 K, respectivamente. También se halló una disminución en el salto de la resistencia eléctrica. Este aumento en la  $M_S$  no fue observado en la implantación con iones de Al en láminas delgadas crecidas sobre Si (001). En el Capítulo 5 se halló que incrementos en la  $M_S$  en este tipo de láminas delgadas sometidas a recocidos a 200 °C estaban asociados a incrementos en el ordenamiento a segundos vecinos [95]. Experimentos de implantación en fase martensítica 18R con electrones y iones de Cu acelerados a 1,7 MeV y 300 keV, respectivamente mostraron una disminución en el grado de orden, el cual es asociado a la acumulación de vacancias supersaturadas [123, 127]. Sin embargo, tales efectos no fueron observados al implantar en fase austenítica, la estabilidad relativa de las fases no fue alterada ni se introdujeron cambios detectables en el orden [119, 121].

En vista los cambios observados en la transformación martensítica, se decidió estudiar por medio de patrones XRD si la implantación introduce cambios en las fases de

las láminas delgadas y por medio de microscopía TEM si además se produjeron cambios en el orden a primeros y segundos vecinos. La Figura 6.17 muestra los patrones XRD para la lámina delgada virgen y Al[2-6.10<sup>15</sup>]G.

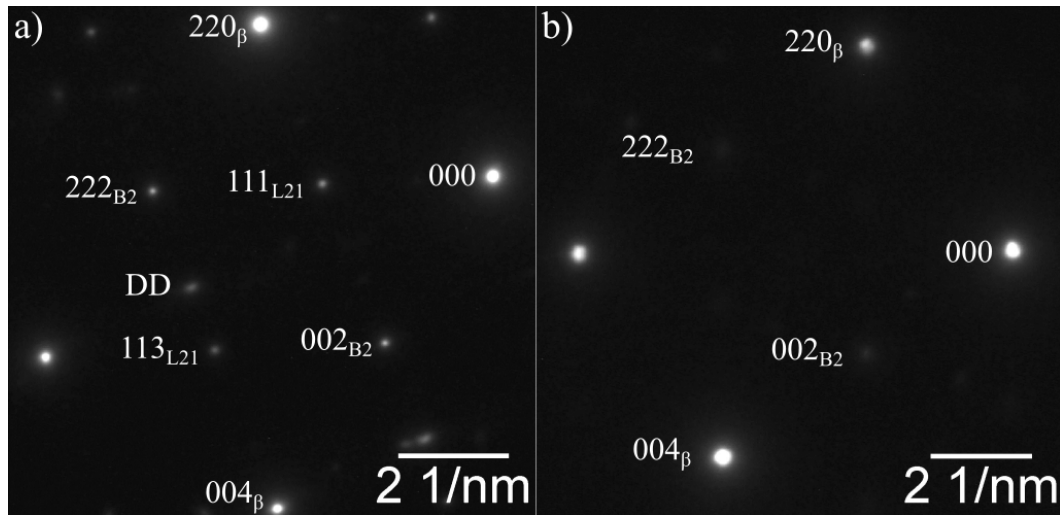


**Figura 6.17:** Patrones XRD a temperatura ambiente de la lámina delgada virgen (negro) y Al[2-6.10<sup>15</sup>]G (rojo). Se observan reflexiones provenientes de Si, debido a que se lo utilizó como referencia interna para corregir el ángulo  $2\theta$ . La diferencia en ruido se debe a que se emplearon dos equipos de difracción diferentes: el patrón XRD de la lámina delgada virgen se obtuvo con el difractómetro Philips PW 1820 mientras que el de Al[2-6.10<sup>15</sup>]G se empleó el difractómetro PANalytical Empyrean.

La lámina delgada virgen presenta un único pico, el cual corresponde a la reflexión (022) de la fase  $\beta$  con estructura L2<sub>1</sub>, indicando que la muestra posee una fuerte orientación cristalina con los mencionados planos (022) paralelos a los planos (0001) del sustrato. En el caso Al[2-6.10<sup>15</sup>]G no se observan mayores cambios. No se hallaron reflexiones que pudiesen asociarse a fase  $\gamma_2$  u otra fase diferente de L2<sub>1</sub>.

Por medio de microscopía TEM se estudió la microestructura de la lámina delgada virgen y de Al[2-6.10<sup>15</sup>]G. Para ello, las muestras fueron preparadas por medio del afinador iónico, removiendo material solamente desde la cara sin implantar, hasta lograr perforar las láminas. Se tomaron patrones de difracción en el eje de zona  $[1\bar{1}0]$  de la fase  $\beta$  y se analizó la intensidad de las reflexiones asociadas a los ordenamientos B2 y L2<sub>1</sub>. Los patrones de difracción obtenidos se muestran en la Figura 6.18.

En el patrón de difracción correspondiente a la lámina delgada virgen se observan claramente las reflexiones correspondientes a la fase  $\beta$  junto a las reflexiones (002) y (222) asociadas a los ordenamientos a primeros vecinos B2 y las reflexiones (111) y (113) correspondientes al ordenamiento a segundos vecinos L2<sub>1</sub>. Luego de la implantación, se observa en Al[2-6.10<sup>15</sup>]G que las reflexiones del ordenamiento L2<sub>1</sub> redujeron



**Figura 6.18:** Patrones de difracción en el eje de zona  $[1\bar{1}0]$  de a) lámina delgada virgen y b)  $\text{Al}[2\cdot 6\cdot 10^{15}]\text{G}$ . Indexado según fase  $\beta$  y los ordenamientos B2 y  $L_{21}$ . DD corresponde a doble difracción.

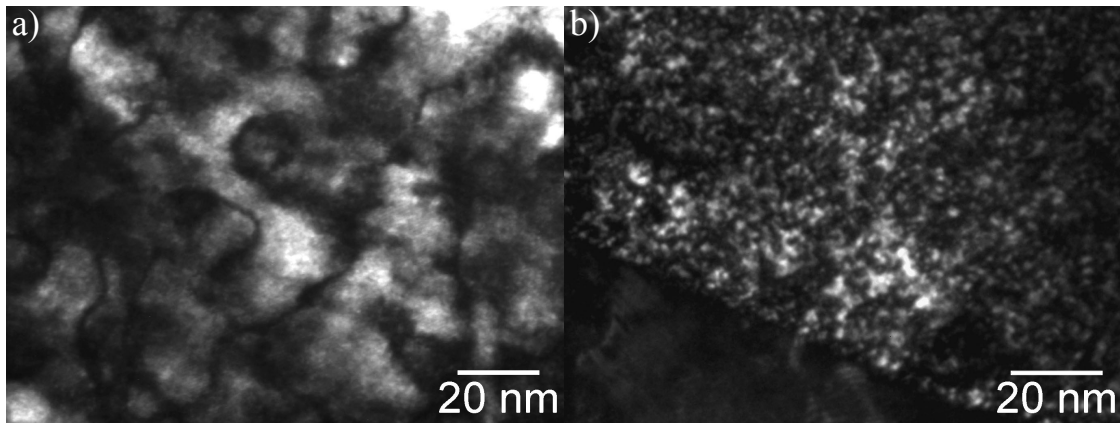
drásticamente su intensidad y son apenas discernibles. Las reflexiones asociadas al ordenamiento B2 también vieron atenuada su intensidad pero aún son visibles. Midiendo la intensidad de las dos reflexiones  $\{004\}_{\beta}$ , las dos reflexiones  $\{002\}_{B2}$  y las cuatro reflexiones  $\{111\}_{L_{21}}$  y promediando cada una de ellas se confeccionó la Tabla 6.3, en donde se comparara la relación de intensidades  $\{002\}_{B2} / \{004\}_{\beta}$  y  $\{111\}_{L_{21}} / \{004\}_{\beta}$  de la lámina delgada virgen y  $\text{Al}[2\cdot 6\cdot 10^{15}]\text{G}$ .

Lámina delgada	$\{002\}_{B2} / \{004\}_{\beta}$	$\{111\}_{L_{21}} / \{004\}_{\beta}$
Virgen	0,052	0,030
$\text{Al}[2\cdot 6\cdot 10^{15}]\text{G}$	0,007	0,003

**Tabla 6.3:** Relación de intensidades entre las reflexiones  $\{002\}_{B2}$  y  $\{111\}_{L_{21}}$  con  $\{004\}_{\beta}$ .

Se observa que ambas relaciones de intensidad disminuyen en un orden de magnitud cuando la muestra es implantada, indicando que los iones de Al introducen desorden sobre la lámina delgada. Efectos similares se reportan en Cu-Zn-Al al ser implantadas con iones de Cu acelerados a 300 keV en la fase  $\beta$ , en donde a dosis de 1 dpa las reflexiones  $L_{21}$  desaparecen completamente mientras que las reflexiones B2 se debilitan [123]. Adquiriendo imágenes en condición de campo oscuro, seleccionando las reflexiones  $\{002\}_{B2}$  y  $\{111\}_{L_{21}}$ , se pueden observar los bordes de antifase B2 y  $L_{21}$  respectivamente. La Figura 6.19 muestra las imágenes en condición de campo oscuro obtenidas.

La Figura 6.19.a muestra los dominios antifase  $L_{21}$  de la lámina delgada virgen, los cuales miden  $\sim 30 - 40$  nm. En cintas de aleaciones con memoria de forma de base Cu obtenidas por medio de técnicas de solidificación rápida se encontraron tamaños simi-



**Figura 6.19:** Imágenes TEM en condición de campo oscuro. a) Bordes de antifase  $L2_1$  de la lámina delgada virgen. b) Bordes de antifase B2 de  $\text{Al}[2-6.10^{15}]\text{G}$ .

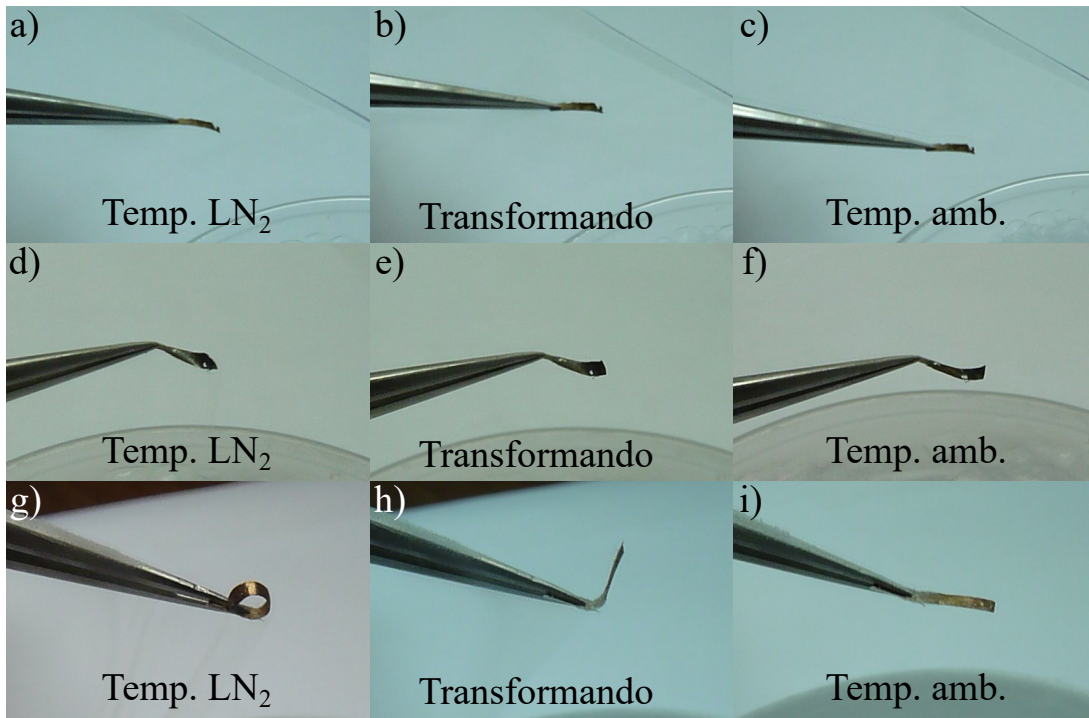
lares de dominios antifase  $L2_1$  en aleaciones de Cu-Al-Ni, mientras que en Cu-Zn-Al éstas poseen tamaños de  $\sim 100$  nm [128, 129]. Observando la imagen en campo oscuro obtenida con la reflexión  $(002)_{B2}$  no se detectaron dominios de antifase correspondientes a orden B2. De esto se deduce que podrían poseer tamaños de varios centenares de nm. Se reportan en Cu-Zn-Al tamaños de dominio de antifase B2 en torno a los 500 nm [130]. También en Cu-Zn-Al, Wu y colaboradores reportan que los dominios de antifase B2 y  $L2_1$  aumentan con los recocidos a  $150^\circ\text{C}$ , pero los primeros son aproximadamente 5 veces mayores que los segundos [131]. Recarte y colaboradores, por su lado, reportan en aleaciones de Cu-Al-Ni recocidas a  $200^\circ\text{C}$  que los dominios de antifase B2 miden  $\sim 500$  nm mientras que los dominios de antifase  $L2_1$  poseen tamaños inferiores a los 100 nm [105]. Dada la reducida intensidad de las reflexiones  $L2_1$  de  $\text{Al}[2-6.10^{15}]\text{G}$ , resultó imposible obtener contraste suficiente para estudiar los correspondientes dominios, por lo tanto se obtuvieron imágenes de campo oscuro de los dominios antifase B2, los cuales se muestran en la Figura 6.19.b. Estos dominios presentan tamaños muy reducidos, no superan los 3 nm. Este tamaño es mucho menor a lo reportado para aleaciones con memoria de forma de base Cu luego del proceso de temple. Dado esto, es posible que los dominios de antifase  $L2_1$  posean un tamaño aún menor o que éstos hayan desaparecido por completo.

En resumen, la implantación con iones de Al acelerados 2 MeV produce una disminución en el orden B2 y  $L2_1$ . Las intensidades de las reflexiones asociadas al ordenamiento a segundos vecinos son prácticamente indetectables. Mientras tanto, los dominios de antifase B2 reducen su tamaño desde varios centenares de nm a unos pocos nm. Tanto en Cu-Zn-Al como en Cu-Al-Ni un aumento en el orden a primeros vecinos B2 disminuye las temperaturas de transformación martensítica, en tanto que aumentos en el orden a segundos vecinos  $L2_1$  poseen el efecto contrario [95, 105, 132]. Por otro lado, se reportó que aumentos en la densidad de bordes de antifase  $L2_1$  in-

volucran disminuciones de hasta 10 K en la  $M_S$  [129]. La Figura 6.16 muestra que la  $M_S$  aumenta  $\sim 28$  K al implantar. No es posible determinar si los cambios en la  $M_S$  son causados por la disminución en el ordenamiento, que fue observado por medio de TEM. Esto se debe al efecto contrapuesto y de magnitud desconocida del orden B2 y  $L2_1$  sobre la  $M_S$ . Sin embargo el aumento de la densidad de bordes de antifase producidos al disminuir el tamaño de los dominios debería involucrar una reducción en la  $M_S$ , situación opuesta a la observada. Dado que se analiza por medio de microscopía TEM una zona cercana a la superficie en la cual incidieron en los iones, es posible que en otras zonas de la lámina delgada se hayan producido fenómenos diferentes a los observados. Por otro lado, no se descartan efectos producidos por el calentamiento inducido por el haz de iones, el cual podría causar cambios en el ordenamiento a primeros y segundos vecinos. El incremento de la temperatura depende del material, del ion empleado y su fluencia y del arreglo experimental [108]. Se requieren de experimentos adicionales para determinar el aumento de temperatura. El estudio por medio de microscopía TEM de cortes transversales por FIB de las láminas delgadas permitiría analizar el efecto de la implantación en función del espesor de la muestra.

Mediante registro en vídeo se determinó si la implantación con iones de Al produjo cambios en efecto memoria de forma. La Figura 6.20 muestra las secuencias de imágenes elaboradas a partir de los vídeos de la lámina delgada virgen, Al[2-4.10<sup>15</sup>]G - LS y Al[2-6.10<sup>15</sup>]G. La lámina delgada virgen y Al[2-4.10<sup>15</sup>]G - LS poseen 0,5 cm de largo por 0,2 cm de ancho, mientras que Al[2-6.10<sup>15</sup>]G posee 0,7 cm de largo y 0,2 cm de ancho. La lámina delgada virgen no presenta memoria de forma apreciable al sumergirla en LN<sub>2</sub> y al retirarla del líquido numerosas veces (Figuras 6.20(a-c)). Al[2-4.10<sup>15</sup>]G - LS, inicialmente plana, se curva ligeramente hacia la dirección en la que incidieron los iones de Al, luego al alejarla del frío la muestra empieza a recuperar su forma inicial, sin embargo permanece una deformación residual (Figuras 6.20(d-f)). Al incrementar la fluencia, se observa que Al[2-6.10<sup>15</sup>]G se curva por completo hacia la dirección en la que incidieron los iones, logrando que las dos puntas de la lámina coincidan, formando una circunferencia (Figuras 6.20(g-i)). Al calentar la muestra, ésta procede a recuperar su conformación inicial, sin detectar deformaciones residuales. Este ciclo se repitió numerosas veces, manteniéndose la doble memoria de forma. Es importante notar, que en ambas láminas irradiadas, la curvatura se produjo hacia la dirección en la cual incidieron los iones de Al, indistintamente si la cara implantada es la que estuvo en contacto con el sustrato o la expuesta al crecimiento. La inducción de la doble memoria de forma por medio de la implantación de iones de Al, es decir, sin emplear entrenamientos termomecánicos, resulta promisorio para desarrollar dispositivos MEMS, de láminas delgadas de Cu-Al-Ni crecidas por pulverización catódica [107].





**Figura 6.20:** Secuencias de imágenes de la lámina delgada virgen (a, b y c), Al[2-4.10<sup>15</sup>]G - LS (d, e y f) y Al[2-6.10<sup>15</sup>]G (g, h e i). La lámina es inicialmente expuesta a LN<sub>2</sub> (a, d y g), luego al alejarla del LN<sub>2</sub> se empieza a calentar y a retransformar (b, e y h) y finalmente alcanza la temperatura ambiente (c, f e i.). La lámina delgada virgen y Al[2-4.10<sup>15</sup>]G - LS poseen 0,5 cm de largo por 0,2 cm de ancho, mientras que Al[2-6.10<sup>15</sup>]G posee 0,7 cm de largo y 0,2 cm de ancho.

Gotthardt y colaboradores lograron inducir la memoria deforma en láminas delgadas de Ni-Ti mediante la implantación con iones de Ni acelerados a 5 MeV. Encontraron deformaciones parcialmente reversibles de hasta 1,4 %, en las cuales luego de la retransformación permanece una deformación residual del 0,6 %. Atribuyen esta deformación residual a la relajación estructural del material amorfizado [107, 117]. Se determinó la deformación,  $\epsilon$ , de las láminas delgadas crecidas sobre HOPG (0001) por medio de la siguiente expresión:

$$\epsilon = \frac{t}{2R} \quad (6.1)$$

Donde  $t$  es el espesor de la lámina delgada y  $R$  es el radio de curvatura. Esta expresión es utilizada para calcular la deformación de una viga bajo flexión pura, es decir, una viga bajo un momento flector. Dado que la lámina delgada de  $\sim 7$  mm de largo al deformarse constituyó una circunferencia, por lo que  $R \sim 1,1 \times 10^{-3}$  m. De esta manera, se obtiene una deformación porcentual del 0,3 % totalmente reversible ( $t = 6 \mu\text{m}$ ). Esta deformación se encuentra por debajo de la alcanzada en láminas delgadas de Ni-Ti, sin embargo, al ser totalmente reversible permite constituir un movimiento cíclico que puede sostenerse en el tiempo, fundamental para dispositivos MEMS.



## 6.4. Resumen

Este capítulo se centró en modificar láminas delgadas crecidas sobre Si (001) a  $T_S$  intermedias y sobre HOPG (0001) a  $T_S$  altas seguidas de recocido a 1123 K y luego temple en agua con hielo. La primeras poseen tamaño de grano de entre 70 y 140 nm mientras que las segundas están constituidas por granos micrométricos.

Mediante litografía y posterior ataque iónico se modificó la superficie de las láminas delgadas crecidas de tamaño de grano  $\sim 70 - 140$  nm por medio de una serie de surcos paralelos de  $10 \mu\text{m}$  de ancho, separados entre sí por  $10 \mu\text{m}$  y de profundidad  $\sim 0,9 \mu\text{m}$ . Tal modificación superficial no redundó en cambios en la memoria de forma.

Se procedió a modificar el comportamiento de láminas delgadas de tamaño de grano  $\sim 70 - 140$  nm por medio de implantación con iones de O y de Al. En el caso de la implantación con iones de O acelerados a 1, 3 y 5 MeV se halló que la  $M_S$  disminuye ligeramente al tiempo que el rango de temperaturas de transformación aumenta al incrementarse la fluencia por valores superiores a los  $2,5 \times 10^{14}$  part.cm $^{-2}$ . Por medio de patrones XRD e imágenes TEM no se encontraron cambios microestructurales que expliquen los cambios. Sin embargo, no se hallaron alteraciones en el comportamiento de las láminas al enfriarlas y calentarlas a través de la transformación martensítica. Resultados similares se encontraron en el caso de la implantación con iones de Al, en donde sólo los iones acelerados a 2 MeV producen cambios en la transformación martensítica: aumento del rango de temperaturas de transformación y disminución del salto de resistencia. Este último puede estar asociado a una disminución en la fracción transformada. De nuevo, no se hallaron cambios microestructurales que den explicación al efecto de los iones de Al. Al igual que en la implantación con iones de O, no se observó modificación en el comportamiento de las láminas al enfriarlas y calentarlas a través de la transformación martensítica.

Visto que tanto la litografía y posterior ataque iónico como la implantación de iones de O y Al no produjeron cambios en láminas crecidas sobre Si (001), las cuales poseen tamaños de grano de entre 70 y 140 nm, se buscó comparar con muestras con tamaño de grano mayores. Láminas delgadas crecidas a  $T_S$  altas sobre HOPG (0001) presentan una mediana de tamaño de grano de  $\sim 3,7 \mu\text{m}$ . La implantación con iones de Al acelerados a 2 MeV de estas láminas produce un aumento en la  $M_S$  y una reducción en el salto de resistencia. Por microscopía TEM se encontró que el orden a primeros y segundos vecinos se vio fuertemente reducido, al tiempo que el tamaño de dominios B2 se redujo hasta no superar los 3 nm. Por medio de registro en vídeo se observó que estas láminas se curvan hacia la cara sobre la que fue implantada, llegando en el caso de la fluencia  $6 \times 10^{15}$  part.cm $^{-2}$  a curvarse con un radio de curvatura de  $\sim 1,1 \times 10^{-3}$  m.

Se requiere del estudio comparativo por medio de microscopía TEM de cortes trans-

versales por medio de FIB de láminas delgadas implantadas con iones de Al de tamaño de grano de varias decenas de nanómetros y de unos pocos micrómetros, con el objetivo de comprender el efecto de estos iones en la microestructura y sobre el efecto doble memoria de forma.

# Capítulo 7

## Conclusiones y trabajo a futuro

### 7.1. Conclusiones

A lo largo de esta tesis, se lograron crecer láminas delgadas de Cu-Al-Ni que presentan transformación martensítica en un amplio rango de tamaños de grano: desde 30 nm hasta varios micrómetros. Esto se logró empleando diferentes  $T_S$  y sustratos. Se observó que la microestructura posee un efecto determinante en la transformación martensítica. Láminas delgadas de tamaño de grano de unas pocas decenas de nanómetros presentan una transformación martensítica con rangos de temperatura muy amplios junto a saltos de resistencia muy pequeños, lo que indica la presencia de elevadas barreras energéticas y que el cambio de fase abarca una reducida fracción de la muestra. Incrementar el tamaño de grano al rango 100 - 160 nm reduce el rango de temperaturas de transformación y aumenta el salto de resistencia eléctrica, haciendo posible una determinación más precisa de las temperaturas características. Finalmente, granos micrométricos, de escala similar al espesor de las láminas delgadas, poseen anchos de histéresis acordes a muestras masivas policristalinas de tamaño de grano similar. El salto de resistencia eléctrica de estas láminas indica que la transformación martensítica abarca una elevada fracción de la muestra. Al ir aumentando el tamaño de grano en el rango estudiado, se observó que la histéresis y el rango de temperaturas de transformación disminuye, mientras que el salto de resistencia aumenta. Esto se debe a que el aumento del tamaño de grano reduce la densidad de bordes de grano, lo cual disminuye la barrera energética para la transformación martensítica, y de este modo se requiere de menores sobreenfriamientos ( $M_S - T_0$ ) para inducir la transformación.

Caracterizando láminas delgadas de Cu-Al-Ni de espesores entre 0,10 y 2,25  $\mu\text{m}$  se encontró que la dimensionalidad de la muestra también influye en la transformación martensítica. Estas láminas poseen granos columnares de entre 200 y 300 nm de ancho. Espesores reducidos suprimen por completo el cambio de fase. La barrera energética es inversamente proporcional al espesor, indicando que el sobreenfriamiento requerido

para producir la transformación martensítica aumenta al reducir el espesor, llegando al caso de estabilizar por completo la fase austenítica. Espesores intermedios (entre 0,30 y 1,30  $\mu\text{m}$ ) involucran transformaciones martensíticas de amplio rango de temperaturas de transformación e histéresis anchas, similares a las observadas en láminas de tamaño de grano nanométrico. A partir de espesores mayores a los 2,00  $\mu\text{m}$  no se observan efectos dimensionales en estas láminas de tamaño de grano 200 - 300 nm, indicando que la contribución de este término a la barrera energética es despreciable.

Controlar el efecto doble memoria de forma es fundamental para desarrollar dispositivos MEMS. Esto se logró en láminas delgadas de grano micrométrico implantadas con iones de Al, las cuales se curvaron hacia la cara implantada. En una de ellas se logró un radio de curvatura  $\sim 1,1 \times 10^{-3}$  m. No fue posible inducir el efecto doble memoria de forma en láminas delgadas de tamaño de grano de entre 70 - 140 nm lo cual fue intentado tanto por litografía óptica como por implantación de iones. Esto indica que las modificaciones en las láminas delgadas son sensibles al tamaño de grano y/o a la relación  $d/D$ . La nucleación y crecimiento de la fase martensítica debe afectarse de forma tal que sólo algunas variantes se formen, y que a su vez influya sobre una fracción considerable de la lámina.

## 7.2. Trabajo a futuro

En esta sección se enumerarán diferentes experimentos y líneas de investigación que permitirían una comprensión más profunda de la transformación martensítica y la memoria de forma en láminas delgadas de Cu-Al-Ni. Entre las cuestiones referentes al estudio de la microestructura se propone avanzar en lo siguiente:

- Se determinó la barrera energética en láminas delgadas con granos de tamaño  $\sim 30$  nm por medio del valor de sobreenfriamiento. Sin embargo, conociendo el ancho de las placas de martensita se llegarían a valores más precisos. Ello requiere de fabricar blancos de pulverización catódica que permitan obtener láminas delgadas con  $M_S$  por encima de la temperatura ambiente. De esta forma, se lograría obtener muestras se encuentren en fase martensítica y de esta forma estudiarlas por medio de TEM.
- El estudio por TEM de cortes transversales por FIB de láminas delgadas de espesores menores a 1,30  $\mu\text{m}$  crecidas sobre Si (001) permitiría determinar el espesor de la interfaz de siliciuros de Cu. Esto podría respaldar experimentalmente la suposición de que el espesor de la interfaz aumenta con el espesor del Cu-Al-Ni.

De igual manera se proponen diferentes experimentos con los fines de optimizar y mejorar el procedimiento de inducir el efecto doble memoria de forma.

- Evaluar el ataque químico como alternativa al ataque iónico a los fines de litografiar surcos mas estrechos y profundos. Dado que la implantación de iones en muestras de tamaño de grano micrométrico resultó efectiva para inducir la doble memoria de forma, se podría determinar si la litografía óptica y ataque iónico/químico también resultan de utilidad. Esto es de importancia dado que el equipamiento requerido para realizar litografía óptica es mucho más accesible que un acelerador lineal.
- Los dispositivos MEMS requieren que las láminas delgadas presenten doble memoria de forma controlable y sostenida en el tiempo. Por lo tanto, se debería determinar el número de ciclos térmicos que éstas pueden mantener.
- Dado que se logró inducir la doble memoria de forma en láminas delgadas de Cu-Al-Ni, éstas podrían desempeñarse como válvulas y bombas para dispositivos de microfluídica. Para esto se requiere conocer la resistencia a la corrosión en diferentes soluciones acuosas y a temperaturas de hasta 200 °C, lo cual puede estudiarse empleando celdas electroquímicas de tres electrodos.
- Se constató que la capa de óxido superficial de varias decenas de nanómetros no afecta la transformación martensítica. Este resultado abre la posibilidad de modificar la superficie de las láminas por medio de crecimiento de otros materiales sobre ellas, tales como materiales biocompatibles.
- Una posible alternativa para inducir el efecto doble memoria de forma consiste en estabilizar la fase martensítica por medio de envejecidos a baja temperatura. Para ello, se requieren de láminas delgadas en fase martensítica a temperatura ambiente, que luego de ser fijadas en una forma de interés serían envejecidas a temperaturas tales que favorezcan la difusión pero no la precipitación de fases de equilibrio.



# Bibliografía

- [1] Wilson, S. A., Jourdain, R. P., Zhang, Q., Dorey, R. a., Bowen, C. R., Willander, M., *et al.* New materials for micro-scale sensors and actuators. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **56** (1-6), 1–129, jun 2007.
- [2] Otsuka, K., Wayman, C. M. Shape memory materials. New York: Cambridge University Press, 1998.
- [3] Waitz, T., Tsuchiya, K., Antretter, T., Fischer, F. D. Phase transformations of Nanocrystalline martensitic materials. *MRS Bulletin*, **34** (11), 814–821, nov 2009.
- [4] Chen, Y., Schuh, C. A. Size effects in shape memory alloy microwires. *Acta Materialia*, **59** (2), 537–553, 2011.
- [5] La Roca, P. M. Propiedades estructurales y funcionales de láminas y chapas de aleaciones con memoria de forma producidas por técnicas avanzadas. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Rosario, 2014.
- [6] Miyazaki, S., Otsuka, K. Development of shape memory alloys. *ISIJ International*, **29** (5), 353–377, 1989.
- [7] Espinoza Torres, C. Transformación martensítica y efecto memoria en materiales micro y nanoestructurados. Maestría en ciencias físicas, Instituto Balseiro, 2007.
- [8] Gastien, R., Corbellani, C., Sade, M., Lovey, F. Thermal and pseudoelastic cycling in Cu–14.1Al–4.2Ni (wt %) single crystals. *Acta Materialia*, **53** (6), 1685–1691, apr 2005.
- [9] Cingolani, E., Ahlers, M., Picornell, C., Rapacioli, R., Pons, J., Cesari, E. Two way shape memory effect in Cu – Al – Ni single crystals. *Materials Science and Engineering A*, **275**, 595 – 599, 1999.
- [10] Arneodo Larochette, P., Cingolani, E., Ahlers, M. Stabilization and the two way shape memory effect (TWME) in Cu–Zn–Al polycrystals. *Materials Science and Engineering: A*, **273-275**, 600–604, dec 1999.

- [11] Ren, X., Otsuka, K. Origin of rubber-like behaviour in metal alloys. *Nature*, **389** (6651), 579–582, 1997.
- [12] Lagoudas, D. c., Hartl, D. J., Kumar, P. K., Machado, L. G. Shape memory alloys: Modeling and Engineering Applications. Springer, 2007.
- [13] La Roca, P., Isola, L., Vermaut, P., Malarría, J. Relationship between grain size and thermal hysteresis of martensitic transformations in Cu-based shape memory alloys. *Scripta Materialia*, **135**, 5–9, jul 2017.
- [14] Recarte, V., Pérez-Landazábal, J. I., Rodríguez, P. P., Bocanegra, E. H., Nó, M. L., San Juan, J. Thermodynamics of thermally induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Acta Materialia*, **52** (13), 3941–3948, 2004.
- [15] La Roca, P., Baruj, A., Sobrero, C. E., Malarría, J. A., Sade, M. Nanoprecipitation effects on phase stability of Fe-Mn-Al-Ni alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **708**, 422–427, 2017.
- [16] Huang, W. M., Ding, Z., Wang, C. C., Wei, J., Zhao, Y., Purnawali, H. Shape memory. *Materials Today*, **13** (7-8), 54–61, 2010.
- [17] Otsuka, K., Ren, X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, **50** (5), 511–678, jul 2005.
- [18] Pérez-Landazábal, J. I., Recarte, V., Sánchez-Alarcos, V., Nó, M. L., San Juan, J. Study of the stability and decomposition process of the  $\beta$  phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, **438-440** (SPEC. ISS.), 734–737, 2006.
- [19] Gastien, R., Corbellani, C. E., Álvarez Villar, H. N., Sade, M., Lovey, F. C. Pseudoelastic cycling in Cu-14.3Al-4.1Ni (wt %) single crystals. *Materials Science and Engineering A*, **349** (1-2), 191–196, 2003.
- [20] San Juan, J. M., Nó, M. L., Schuh, C. A. Superelasticity and Shape Memory in Micro- and Nanometer-scale Pillars. *Advanced Materials*, **20** (2), 272–278, jan 2008.
- [21] Ueland, S. M., Chen, Y., Schuh, C. A. Oligocrystalline Shape Memory Alloys. *Advanced Functional Materials*, **22** (10), 2094–2099, may 2012.
- [22] Pérez-Landazábal, J. I., Recarte, V., Sánchez-Alarcos, V. Influence on the martensitic transformation of the beta phase decomposition process in a Cu-Al-Ni shape memory alloy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17** (26), 4223–4236, 2005.



- [23] Pérez-Landazábal, J. I., Recarte, V., Pérez-Sáez, R. B., Nó, M. L., Campo, J., San Juan, J. Determination of the next-nearest neighbor order in  $\beta$  phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Applied Physics Letters*, **81** (10), 1794–1796, 2002.
- [24] Recarte, V., Lambri, O. A., Pérez-Sáez, R. B., Nó, M. L., San Juan, J. Ordering temperatures in Cu–Al–Ni shape memory alloys. *Applied Physics Letters*, **70** (26), 3513–3515, jun 1997.
- [25] Arneodo Larochette, P. Efectos de la difusión en cristales martensíticos de Cu-Zn-Al. Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, 2003.
- [26] Condó, A. M. Estudio de defectos planares asociados a la transformación martensítica en aleaciones base Cu por microscopía electrónica de transmisión. Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, 1997.
- [27] Pelegrina, J., Ahlers, M. The martensitic phases and their stability in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys I. The transformation between the high temperature  $\beta$  phase and the 18R martensite. *Acta Metallurgica et Materialia*, **40** (12), 3205–3211, dec 1992.
- [28] Pelegrina, J., Ahlers, M. The martensitic phases and their stability in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys-III. The transformation between the high temperature phase and the 2H martensite. *Acta Metallurgica et Materialia*, **40** (12), 3221–3227, dec 1992.
- [29] Gastien, R. Ciclado pseudoelástico en monocristales de Cu-Al-Ni con memoria de forma, generación de defectos y su relación con las fases metaestables presentes. Tesis Doctoral, UNiversidad de Buenos Aires, 2005.
- [30] Recarte, V., Pérez-Sáez, R. B. Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in Cu–Al–Ni shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*, **275**, 380–384, 1999.
- [31] Fu, Y. Q., Luo, J. K., Ong, S. E., Zhang, S., Flewitt, A. J., Milne, W. I. A shape memory microcage of TiNi/DLC films for biological applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **18** (3), 2008.
- [32] San Juan, J., Nó, M. L., Schuh, C. A. Superelastic cycling of Cu-Al-Ni shape memory alloy micropillars. *Acta Materialia*, **60** (10), 4093–4106, jun 2012.
- [33] Bhattacharya, K., James, R. D. The material is the machine. *Science*, **307** (5706), 53–54, 2005.

- [34] Krulevitch, P., Lee, A. P., Ramsey, P. B., Trevino, J. C., Hamilton, J., Northrup, M. A. Thin film shape memory alloy microactuators. *Journal of Microelectromechanical Systems*, **5** (4), 270–282, 1996.
- [35] Miyazaki, S., Ishida, A. Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films. *Materials Science and Engineering: A*, **273-275**, 106–133, 1999.
- [36] Ishida, A., Sato, M. Microstructure and shape memory behaviour of annealed  $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}_{(48.5-x)}\text{Cu}_x$  ( $x = 6.5-20.9$ ) thin films. *Philosophical Magazine*, **87** (35), 5523–5538, 2007.
- [37] Lovey, F., A.M., C., Guimpel, J., Yacamán, M. Shape memory effect in thin films of a Cu–Al–Ni alloy. *Materials Science and Engineering: A*, **481-482**, 426–430, may 2008.
- [38] Machain, P., Condó, A. M., Domenichini, P., Pozo López, G., Sirena, M., Correa, V. F., *et al.* Martensitic transformation in as-grown and annealed near-stoichiometric epitaxial  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  thin films. *Philosophical Magazine*, **95** (23), 2527–2538, 2015.
- [39] Phillips, F. R., Fang, D., Zheng, H., Lagoudas, D. C. Phase transformation in free-standing SMA nanowires. *Acta Materialia*, **59** (5), 1871–1880, mar 2011.
- [40] Frick, C., Orso, S., Arzt, E. Loss of pseudoelasticity in nickel–titanium sub-micron compression pillars. *Acta Materialia*, **55** (11), 3845–3855, jun 2007.
- [41] San Juan, J., Gómez-Cortés, J. F., López, G. A., Jiao, C., Nó, M. L. Long-term superelastic cycling at nano-scale in Cu–Al–Ni shape memory alloy micropillars. *Applied Physics Letters*, **104** (1), 011901, jan 2014.
- [42] Otsuka, K., Ren, X. Recent developments in the research of shape memory alloys. *Intermetallics*, **7** (5), 511–528, may 1999.
- [43] Backen, A., Yeduru, S. R., Diestel, A., Schultz, L., Kohl, M., Fähler, S. Epitaxial Ni–Mn–Ga films for magnetic shape memory alloy microactuators. *Advanced Engineering Materials*, **14** (8), 696–709, 2012.
- [44] San Juan, J., Nó, M. Superelasticity and shape memory at nano-scale: Size effects on the martensitic transformation. *Journal of Alloys and Compounds*, **577**, S25–S29, nov 2013.
- [45] La Roca, P., Isola, L., Sobrero, C., Vermaut, P., Malarriá, J. Grain size effect on the thermal-induced martensitic transformation in polycrystalline Cu-based shape memory alloys. *Materials Today: Proceedings*, **2**, S743–S746, 2015.

- [46] Sutou, Y., Omori, T., Yamauchi, K., Ono, N., Kainuma, R., Ishida, K. Effect of grain size and texture on pseudoelasticity in Cu–Al–Mn-based shape memory wire. *Acta Materialia*, **53** (15), 4121–4133, sep 2005.
- [47] Sutou, Y., Omori, T., Kainuma, R., Ishida, K. Grain size dependence of pseudoelasticity in polycrystalline Cu–Al–Mn-based shape memory sheets. *Acta Materialia*, **61** (10), 3842–3850, jun 2013.
- [48] Morán, M. J., Condó, A. M., Haberkorn, N. Recrystallization and martensitic transformation in nanometric grain size Cu-Al-Ni thin films grown by DC sputtering at room temperature. *Materials Characterization*, **139** (September 2017), 446–451, 2018.
- [49] La Roca, P., Isola, L., Vermaut, P., Malarría, J. Relationship between martensitic plate size and austenitic grain size in martensitic transformations. *Applied Physics Letters*, **106** (22), 221903, jun 2015.
- [50] Petryk, H. Ą., Stupkiewicz, S., Maciejewski, G. Interfacial energy and dissipation in martensitic phase transformations. Part II: Size effects in pseudoelasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **58** (3), 373–389, 2010.
- [51] Shilo, D., Mendelovich, A., Novák, V. Investigation of twin boundary thickness and energy in CuAlNi shape memory alloy. *Applied Physics Letters*, **193113** (2007), 19–22, 2007.
- [52] Romero, R., Pelegrina, J. L. Change of entropy in the martensitic transformation and its dependence in Cu-based shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, **354** (1-2), 243–250, 2003.
- [53] Waitz, T., Pranger, W., Antretter, T., Fischer, F. D., Karnthaler, H. P. Competing accommodation mechanisms of the martensite in nanocrystalline NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, **481-482** (1-2 C), 479–483, 2008.
- [54] Lehnert, T., Grimmer, H., Böni, P., Horisberger, M., Gotthardt, R. Characterization of shape-memory alloy thin films made up from sputter-deposited Ni/Ti multilayers. *Acta Materialia*, **48** (16), 4065–4071, 2000.
- [55] König, D., Buenconsejo, P. J., Grochla, D., Hamann, S., Pfetting-Micklich, J., Ludwig, A. Thickness-dependence of the B2-B19 martensitic transformation in nanoscale shape memory alloy thin films: Zero-hysteresis in 75 nm thick Ti<sub>51</sub>Ni<sub>38</sub>Cu<sub>11</sub> thin films. *Acta Materialia*, **60** (1), 306–313, 2012.

- [56] Kumar, A., Singh, D., Kaur, D. Grain size effect on structural, electrical and mechanical properties of NiTi thin films deposited by magnetron co-sputtering. *Surface and Coatings Technology*, **203** (12), 1596–1603, mar 2009.
- [57] Lovey, F. C., Torra, V. Shape memory in Cu-based alloys: phenomenological behavior at the mesoscale level and interaction of martensitic transformation with structural defects in Cu-Zn-Al. *Progress in Materials Science*, **44**, 189–289, 1999.
- [58] Ueland, S. M., Schuh, C. A. Surface roughness-controlled superelastic hysteresis in shape memory microwires. *Scripta Materialia*, **82**, 1–4, 2014.
- [59] Minemura, T., Andoh, H., Kita, Y., Ikuta, I. Shape memory effect and microstructures of sputter-deposited Cu-Al-Ni films. *Journal of Materials Science Letters*, **4** (6), 793–796, 1985.
- [60] Espinoza Torres, C., Condó, A. M., Haberkorn, N., Zelaya, E., Schryvers, D., Guimpel, J., *et al.* Structures in textured Cu-Al-Ni shape memory thin films grown by sputtering. *Materials Characterization*, **96**, 256–262, 2014.
- [61] Domenichini, P., Condó, A. M., Soldera, F., Sirena, M., Haberkorn, N. Influence of the microstructure on the resulting 18R martensitic transformation of polycrystalline Cu-Al-Zn thin films obtained by sputtering and reactive annealing. *Materials Characterization*, **114** (1), 289–295, apr 2016.
- [62] Haberkorn, N., Lovey, F., Condó, A., Guimpel, J. Development and characterization of shape memory Cu–Zn–Al thin films. *Materials Science and Engineering: B*, **170** (1-3), 5–8, jun 2010.
- [63] Haberkorn, N., Condó, A., Espinoza, C., Jaureguizar, S., Guimpel, J., Lovey, F. Bulk-like behavior in the temperature driven martensitic transformation of Cu–Zn–Al thin films with 2H structure. *Journal of Alloys and Compounds*, **591**, 263–267, apr 2014.
- [64] Fu, Y., Du, H., Huang, W., Zhang, S., Hu, M. TiNi-based thin films in MEMS applications: A review. *Sensors and Actuators, A: Physical*, **112** (2-3), 395–408, 2004.
- [65] Choudhary, N., Kaur, D. Shape memory alloy thin films and heterostructures for MEMS applications: A review. *Sensors and Actuators, A: Physical*, **242**, 162–181, 2016.
- [66] Duerig, T. W., Melton, K. N., Stockel, D., Wayman, C. M. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Elsevier, 1990.

- [67] Wasa, K. Handbook of Sputter Deposition Technology. Elsevier Ltd, 2012.
- [68] Research Institute of Precision Machine Manufacturing.
- [69] Soria, S. R. Defectos inducidos por la irradiación con iones de helio en aleaciones de aluminio. Maestría en ciencias físicas, Instituto Balseiro, 2012.
- [70] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons Inc, 2008.
- [71] Williams, D. B., Carter, C. B. Transmission Electron Microscopy. Springer US, 2009.
- [72] Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., *et al.* Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Springer US, 2003.
- [73] Thornton, J. A. Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **12** (4), 830–835, 1975.
- [74] B. D. Cullity, S. R. S. Elements of X-Ray Diffraction. Pearson, 2001.
- [75] Molnár, P., Šittner, P., Novák, V., Lukáš, P. Twinning processes in Cu-Al-Ni martensite single crystals investigated by neutron single crystal diffraction method. *Materials Science and Engineering A*, **481-482** (1-2 C), 513–517, 2008.
- [76] Vishnoi, R., Singhal, R., Kaur, D. Thickness dependent phase transformation of magnetron-sputtered Ni-Mn-Sn ferromagnetic shape memory alloy thin films. *Journal of Nanoparticle Research*, **13** (9), 3975–3990, 2011.
- [77] Waitz, T., Antretter, T., Fischer, F. D., Karnthaler, H. P. Size effects on martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Technology*, **24** (8), 934–940, 2008.
- [78] Gastien, R., Corbellani, C. E., Bozzano, P. B., Sade, M. L., Lovey, F. C. Low temperature isothermal ageing in shape memory CuAlNi single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, **495** (2), 428–431, apr 2010.
- [79] Wu, X., Kutschej, K., Kneissl, A. C. Deposition and heat treatment of CuAlNi shape memory thin films. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **34** (5), 484–489, 2003.
- [80] Adachi, H., Hata, T., Wasa, K. Basic Process of Sputtering Deposition. Handbook of Sputtering Technology, Lcd, págs. 295–359. Elsevier, 2012.

- [81] Sutou, Y., Omori, T., Kainuma, R., Ishida, K., Ono, N., Ishida, K. Enhancement of superelasticity in Cu-Al-Mn-Ni shape-memory alloys by texture control. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **33** (9), 2817–2824, sep 2002.
- [82] Yeduru, S., Backen, A., Kübel, C., Wang, D., Scherer, T., Fähler, S., *et al.* Microstructure of free-standing epitaxial Ni-Mn-Ga films before and after variant reorientation. *Scripta Materialia*, **66** (8), 566–569, apr 2012.
- [83] Ghebouli, B., Chérif, S.-M., Layadi, A., Helifa, B., Boudissa, M. Structural and magnetic properties of evaporated Fe thin films on Si(111), Si(100) and glass substrates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **312** (1), 194–199, may 2007.
- [84] Lawler, J., Schad, R., Jordan, S., van Kempen, H. Structure of epitaxial Fe films on MgO(100). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **165**, 224–226, 1997.
- [85] Bayer, B. C., Khan, A. F., Mehmood, M., Barber, Z. H. Effect of substrate on processing of multi-gun sputter deposited, near-stoichiometric Ni<sub>2</sub>MnGa thin films. *Thin Solid Films*, **518** (10), 2659–2664, 2010.
- [86] Sharma, A., Mohan, S., Suwas, S. Structural, microstructural and magnetic investigations on the epitaxially grown Ni<sub>2</sub>MnGa (010) films on MgO(100) substrate. *Intermetallics*, **77**, 6–13, 2016.
- [87] Kauffmann-Weiss, S., Hahn, S., Weigelt, C., Schultz, L., Wagner, M. F., Fähler, S. Growth, microstructure and thermal transformation behaviour of epitaxial Ni-Ti films. *Acta Materialia*, **132**, 255–263, 2017.
- [88] Wang, X., Vlassak, J. J. Thickness and film stress effects on the martensitic transformation temperature in equi-atomic NiTi thin films. *Mechanics of Materials*, **88**, 50–60, 2015.
- [89] Pan, G., Cao, Z., Wei, M., Shi, J., Xu, L., Meng, X. Thickness and grain size dependence of B2-R martensitic transformation behaviors in nanoscale TiNi films. *Materials Letters*, **130**, 285–288, 2014.
- [90] Ishida, A., Sato, M. Thickness effect on shape memory behavior of Ti-50.0 at. %Ni thin film. *Acta Materialia*, **51** (18), 5571–5578, 2003.
- [91] Wan, D., Komvopoulos, K. Thickness effect on thermally induced phase transformations in sputtered titanium-nickel shape-memory films. *Journal of Materials Research*, **20** (6), 1606–1612, 2005.

- [92] Teichert, N., Auge, A., Yüzüak, E., Dincer, I., Elerman, Y., Krumme, B., *et al.* Influence of film thickness and composition on the martensitic transformation in epitaxial Ni-Mn-Sn thin films. *Acta Materialia*, **86**, 279–285, 2015.
- [93] Thornton, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **11** (4), 666–670, 1974.
- [94] Jianxin, W., Bohong, J., Hsu(Xu Zuyao), T. Influence of grain size and ordering degree of the parent phase on Ms in a CuZnAl alloy containing boron. *Acta Metallurgica*, **36** (6), 1521–1526, jun 1988.
- [95] Van Humbeeck, J., Chandrasekaran, M., Delaey, L. The influence of post quench ageing in the beta-phase of the transformation characteristics and the physical and mechanical properties of martensite in a Cu-Al-Ni shape memory alloy. *ISIJ International*, **29** (5), 388–394, 1989.
- [96] Araujo, V., Gastien, R., Zelaya, E., Beiroa, J., Corro, I., Sade, M., *et al.* Effects on the martensitic transformations and the microstructure of CuAlNi single crystals after ageing at 473K. *Journal of Alloys and Compounds*, **641**, 155–161, 2015.
- [97] Purswani, J., Spila, T., Gall, D. Growth of epitaxial Cu on MgO (001) by magnetron sputter deposition. *Thin Solid Films*, **515** (3), 1166–1170, 2006.
- [98] Jiang, H., Klemmer, T. J., Barnard, J. A., Payzant, E. A. Epitaxial growth of Cu on Si by magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **16** (6), 3376–3383, 1998.
- [99] Kato, M., Wada, M., Sato, A., Mori, T. Overview no. 78 Epitaxy of cubic crystals on (001) cubic substrates. *Acta Metallurgica*, **37** (3), 749–756, mar 1989.
- [100] Ikeda, T., Kawashima, Y., Itoh, H., Ichinokawa, T. Surface structures and growth mode for the surfaces depending on heat treatment. *Surface Science*, **342** (1-3), 11–20, nov 1995.
- [101] Walker, F., Specht, E., McKee, R. Film/substrate registry as measured by anomalous x-ray scattering at a reacted, epitaxial Cu/Si(111) interface. *Physical Review Letters*, **67** (20), 2818–2821, nov 1991.
- [102] Wang, X., Jia, Y., Yao, Q., Wang, F., Ma, J., Hu, X. The calculation of the surface energy of high-index surfaces in metals at zero temperature. *Surface Science*, **551** (3), 179–188, 2004.

- [103] Sutou, Y., Otori, T., Kainuma, R., Ishida, K. Ductile Cu–Al–Mn based shape memory alloys: general properties and applications. *Materials Science and Technology*, **24** (8), 896–901, aug 2008.
- [104] Pinheiro, P. J., Anderegg, J. W., Sordellet, D. J., Besser, M. F., Thiel, P. A. Surface oxidation of Al–Cu–Fe alloys: A comparison of quasicrystalline and crystalline phases. *Philosophical Magazine B*, **79** (1), 91–110, jan 1999.
- [105] Recarte, V., Pérez-Sáez, R. B., Nó, M. L., San Juan, J. Ordering kinetics in Cu–Al–Ni shape memory alloys. *Journal of Applied Physics*, **86** (10), 5467–5473, 1999.
- [106] Gastien, R., Corbellani, C., Araujo, V., Zelaya, E., Beiroa, J., Sade, M., *et al.* Changes of shape memory properties in CuAlNi single crystals subjected to isothermal treatments. *Materials Characterization*, **84**, 240–246, oct 2013.
- [107] LaGrange, T., Gotthardt, R. Martensitic Transformation of Partially Irradiated Ni–Ti Films, Resulting in a New Technique For Designing Micro-Actuators. *Materials Science Forum*, **426–432**, 2219–2224, 2003.
- [108] Grummon, D. S., Gotthardt, R. Latent strain in titanium–nickel thin films modified by irradiation of the plastically-deformed martensite phase with 5 MeV  $\text{Ni}^{2+}$ . *Acta Materialia*, **48** (3), 635–646, feb 2000.
- [109] Braun, S., Sandstrom, N., Stemme, G., Van Der Wijngaart, W. Wafer-scale manufacturing of bulk shape-memory-alloy microactuators based on adhesive bonding of titanium–nickel sheets to structured silicon wafers. *Journal of Microelectromechanical Systems*, **18** (6), 1309–1317, 2009.
- [110] Gill, J. J., Chang, D. T., Momoda, L. A., Carman, G. P. Manufacturing issues of thin film NiTi microwrapper. *Sensors and Actuators A: Physical*, **93** (2), 148–156, sep 2001.
- [111] Bechtold, C., Lima De Miranda, R., Quandt, . E. Capability of Sputtered Micro-patterned NiTi Thick Films. *Shape Memory and Superelasticity*, **1** (3), 286–293, 2015.
- [112] Ding, G., Yu, A., Zhao, X., Xu, D., Cai, B., Shen, T. Patterning of nickel–titanium SMA films with chemical etching by a novel multicomponent etchant. *Device and Process Technologies for MEMS and Microelectronics*, **3892** (1), 340–345, 1999.
- [113] Ye, C., Cheng, G. J. Scalable patterning on shape memory alloy by laser shock assisted direct imprinting. *Applied Surface Science*, **258** (24), 10042–10046, 2012.



- [114] Tsuchiya, K., Marukawa, K. Order-disorder transition in Cu-Zn-Al martensite under electron irradiation. *Journal of Electron Microscopy*, **48** (4), 375–380, 1999.
- [115] Tolley, A., Ahlers, M. Irradiation effects on the  $\beta \leftrightarrow 18R$  martensitic transformation in Cu-Zn-Al alloys. *Journal of Nuclear Materials*, **205** (C), 339–343, oct 1993.
- [116] Zelaya, E., Tolley, A., Condó, A., Fichtner, P. Ion irradiation induced precipitation of  $\gamma$  phase in Cu-Zn-Al-Ni. *Materials Science and Engineering: A*, **444** (1-2), 178–183, jan 2007.
- [117] LaGrange, T., Abromeit, C., Gotthardt, R. Microstructural modifications of Ni-Ti shape memory alloy thin films induced by electronic stopping of high-energy heavy ions. *Materials Science and Engineering A*, **438-440** (SPEC. ISS.), 521–526, 2006.
- [118] Harriott, L. Limits of lithography. *Proceedings of the IEEE*, **89** (3), 366–374, mar 2001.
- [119] Tolley, A., Ahlers, M. Influence of neutron irradiation on the martensitic transformation in 18R CuZnAl single crystals. *Scripta Metallurgica*, **23** (12), 2117–2120, dec 1989.
- [120] Tolley, A., Macht, M. P., Müller, M., Abromeit, C., Wollenberger, H. Stabilization of Cu-Zn-Al 18R martensite by 2 MeV proton irradiation. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*, **72** (6), 1633–1647, 1995.
- [121] Tolley, A. The effect of electron irradiation on the  $\beta \leftrightarrow 18R$  martensitic transformation in Cu-Zn-Al alloys. *Radiation Effects and Defects in Solids*, **128** (3), 229–245, 1994.
- [122] Zelaya, E., Tolley, A., Condó, A. M., Lovey, F. C., Fichtner, P. F., Bozzano, P. B. Ion irradiation induced formation of close packed particles in  $\beta$  Cu-Zn-Al. *Scripta Materialia*, **53** (1), 109–114, 2005.
- [123] Tolley, A., Abromeit, C. Microstructural changes due to ion irradiation in  $\beta$ -CuZnAl alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*, **55** (6), 1016–1031, 1995.
- [124] Zengin, R., Ceylan, M. Influence of neutron irradiation on the characteristics of Cu-13 %wt.Al-4 %wt.Ni shape memory alloy. *Materials Letters*, **58** (1-2), 55–59, jan 2004.

- [125] Tatar, C., Zengin, R. The effects of  $\gamma$ -irradiation on some physical properties of Cu-13.5 wt. %Al-4 wt. %Ni shape memory alloy. *Materials Letters*, **59** (26), 3304–3307, 2005.
- [126] LaGrange, T., Gotthardt, R. Post-annealing of ion irradiated TiNi SMA thin films. *Materials Science and Engineering A*, **378** (1-2 SPEC. ISS.), 448–452, 2004.
- [127] Wang, Z. G., Zu, X. T., Wu, J. H., Liu, L. J., Mo, H. Q., Huo, Y. Electron irradiation-induced evolution of the martensitic transformation characteristics in a CuZnAl shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **364** (1-2), 171–175, 2004.
- [128] Ahmed, M., Husain, S., Iqbal, Z., Hashmi, F., Khan, A. Phase transformations in rapidly solidified CuAlNi  $\beta$  phase alloys. *Scripta Metallurgica*, **22** (6), 803–808, jan 1988.
- [129] Pelegrina, J. L., Fabietti, L. M., Condó, A. M., Pozo López, G., Urreta, S. E., Condo, A. M., *et al.* The influence of microstructure on the martensitic transformation in Cu–Zn–Al melt-spun ribbons. *Philosophical Magazine*, **90** (20), 2793–2805, jul 2010.
- [130] Leu, S. S., Hu, C. T. The aging effect on Cu-Zn-Al shape memory alloys with low contents of aluminum. *Metallurgical Transactions A*, **22** (1), 25–33, 1991.
- [131] Wu, M. H., Perkins, J., Wayman, C. M. Long range order, antiphase domain structures, and the formation mechanism of  $\alpha_1$  ("Bainite") plates in A CuZnAl alloy. *Acta Metallurgica*, **37** (7), 1821–1837, 1989.
- [132] Rapacioli, R., Ahlers, M. The influence of short-range disorder on the martensitic transformation in CuZn and CuZnAl alloys. *Acta Metallurgica*, **27** (5), 777–784, may 1979.

## Publicaciones asociadas

1. Morán, M. J., Condó, A. M., Soldera, F., Sirena, M., Haberkorn, N. Martensitic transformation in freestanding and supported Cu-Al-Ni thin films obtained at low deposition temperatures. *Materials Letters*, **184**, 177-180, 2016.
2. Morán, M. J., Condó, A. M., Haberkorn, N. Recrystallization and martensitic transformation in nanometric grain size Cu-Al-Ni thin films grown by DC sputtering at room temperature. *Materials Characterization*, **139**, 446-451, 2018.
3. Morán, M., Condó, A. M., Soldera, F., Sirena, M., Haberkorn, N. Thickness dependence of the martensitic transformation in textures Cu-Al-Ni- thin films grown by sputtering on Si (001). Aceptado en *Materials today: Proceedings*.
4. Morán, M., Condó, M. A., Bengio, S., Soldera, F., Sirena, M., Haberkorn, N. Energy barriers in the temperature driven martensitic transformation in micro-metric grain size Cu-Al-Ni thin films. Enviado a *Materials Characterization*.



# Agradecimientos

A la Educación pública, gratuita y de calidad de la República Argentina.

A todas las organizaciones que me educaron y apadrinaron: FONCyT, ANPCyT, CONICET, IB-CAB, CNEA, INN.

A mi director, Dr. Néstor Haberkorn, por la guía durante cinco años tormentosos.

A mi codirectora, Dra. Adriana Condó, por su paciencia infinita para enseñarme a usar el TEM y aprender a interpretar.

A mis profesores por enseñarme tanto.

A mi revisor y jurados Dres. Pierre Arneodo Larochette, Jorge Malarría y Fabiana Gennari, por las correcciones y comentarios que hicieron mejor esta tesis.

A mis colaboradores. Dr. Martín Sirena por enseñarme a operar el AFM. Dr. Flavio Soldera por la preparación de las muestras por FIB. Dra. Silvina Bengió por las mediciones por XPS. Dr. Sergio Suárez por la implantación de iones. Dr. Carlos Ramos por la ayuda en las mediciones XRD a bajas temperaturas. Dra. Florencia Malamud por las mediciones de figuras de polo e innumerables mates. Y Dr. Paulo La Roca por todas las mañanas, café en mano, charlando sobre memoria de forma.

A todo el personal técnico que siempre me dio una mano. Técnicos de metales: Adriano, Jorge, Pablo y Milton. De caracterización de materiales: Paula, Manuel, Walter y Daniel. De bajas temperaturas: Santiago, Pablo, Gerardo, Ignacio y Rodolfo. De vidrios: Enrique y Matías. De hornos: David y Javier. De la sala limpia: Julián. Saludos, Popi, por donde andes.

A todos mis amigos de las oficinas 22, 514 y asociados y BT, que afortunadamente son muchos: Sergio, Esteban, David, Paulo, Ani, Titino, Lina, Flor M., Henry, Julius, Ceci, Juan, Mili, Fabri, Edwin, Nati, Belu, Saimon, Guille, Vasco, Abi, Lis, Gastón,

Flor G., René, Gusi, Lucía, Lucas C., Laura, Lucas F., Delfi, Pao, Vicky, Jesús, Ana C.

A mis amigos de la FCQ-UNC: Cata, Fer, Luri, Lucas, David, Rafa, Iván, Nati, Susi y Flor.

A mis amigos de la vida: Nelso, Fabri, Juanchi e Iván.

A mis tíos y primos.

A mis viejos y a mi hermana. La razón de todo.